JUL 23 1936

ZEITSCHRIFT FÜR PHYSIKALISCHE CHEMIE

BEGRÜNDET VON

WILH. OSTWALD UND J. H. VAN 'T HOFF

HERAUSGEGEBEN VON

M. BODENSTEIN • K. F. BONHOEFFER • G. JOOS • K. L. WOLF

ABTEILUNG A:

CHEMISCHE THERMODYNAMIK • KINETIK
ELEKTROCHEMIE • EIGENSCHAFTSLEHRE



176. BAND HEFT 5 JUNI 1936

AKADEMISCHE VERLAGSGESELLSCHAFT M. B. H., LEIPZIG

Der Abonnementspreis beträgt pro Band RM. 26.80

Printed in Germany

Z. physik. Chem. (A)

Inhalt.

Bücherschau.

Bei der Schriftleitung eingegangene Arbeiten:

E. Schwarz und *H. Coblans*, Lösungs- und Verdünnungswärmen von Salzen von der äussersten Verdünnung bis zur Sättigung. V. Bariumchlorid. (Mit 4 Figuren im Text.) (Eingegangen am 4. 5. 36.)

P. A. Thiessen und *Joachim Stauff*, Feinbau und Umwandlungen kristallisierter Alkalisalze langkettiger Fettsäuren. (Mit 20 Figuren im Text.) (Eingegangen am 18. 5. 36.)

A. J. Rutgers und *J. Th. G. Overbeck*, Elektrophoresegeschwindigkeit und elektrische Leitfähigkeit bei hydrophilen Kolloiden. (Eingegangen am 3. 6. 36.)

Ernst Jänecke, Löslichkeit und Entmischungserscheinungen von Ammonphosphaten bei höheren Temperaturen. (Mit 5 Figuren im Text.) (Eingegangen am 5. 6. 36.)

Preisaufgabe
der Fürstlich Jablonowskischen Gesellschaft zu Leipzig

Ausarbeitung einer neuen, besonders auch mikroanalytisch brauchbaren Methode zur quantitativen Bestimmung von Kohlenstoff und Wasserstoff in organischen Substanzen, die in ihrer Genauigkeit Preglsche Mikroanalysen (in moderner Form) mindestens erreicht, die aber wesentlich einfacher zu erlernen und zu handhaben ist. — Einlieferung bis zum 31. December 1937. — Preis: RM. 500.— oder die goldene Medaille des Fürstlichen Stifters und RM. 250.— in bar.

Osmotische Molekulargewichtsbestimmungen in polymerhomologen Reihen hochmolekularer Stoffe.

141. Mitteilung über hochpolymere Verbindungen[1]).

Von

G. V. Schulz.

(Mit 8 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 16. 3. 36.)

Der osmotische Druck hochmolekularer Stoffe, die aus Fadenmolekülen aufgebaut sind, zeigt besonders grosse Abweichungen vom VAN 'T HOFFschen Gesetz, die die Bestimmung der Molekulargewichte bisher stark erschwerten. Es wird in drei polymerhomologen Reihen (Nitrocellulosen, Polyäthylenoxyde, Polystyrole) der osmotische Druck in Abhängigkeit von der Konzentration und vom Molekulargewicht gemessen. Auf Grund der Messergebnisse wird auf der Basis der VAN DER WAALSschen Gleichung ein vom Molekulargewicht unabhängiger Ausdruck für die Abweichungen vom VAN 'T HOFFschen Gesetz gefunden, der es erlaubt, bei der Ausrechnung der Molekulargewichte diese Abweichungen zu eliminieren und somit das bisher übliche Extrapolationsverfahren zu vermeiden. Der Bereich osmotisch bestimmbarer Molekulargewichte wird hierdurch bis zur Grössenordnung 1000000 erweitert.

Ein einfach zu handhabendes und sicher arbeitendes Osmometer wird beschrieben.

I. Fragestellung.

Wie schon lange bekannt, gehorcht der osmotische Druck von Lösungen hochmolekularer Stoffe meist nicht dem Gesetz von VAN 'T HOFF

$$p = (c/M)\,RT \tag{1}$$

(p = osmotischer Druck, c = Konzentration in Gramm/Liter, M = Molekulargewicht). In den meisten bisher untersuchten Fällen nimmt er stärker als linear mit der Konzentration zu, bzw. der Quotient p/c, der konstant sein sollte, wächst mit steigender Konzentration an. Da die Messung des osmotischen Druckes eine der grundlegenden Methoden zur Bestimmung der Teilchengrössen ist, bringt dieser Umstand eine erhebliche Unsicherheit in unsere Kenntnisse über die Molekulargewichte der hochmolekularen Stoffe hinein.

Wertet man trotz dieses nicht ganz übersichtlichen Verhaltens den osmotischen Druck zur Teilchengrössenbestimmung aus, so tut

[1]) 140. Mitteilung: STAUDINGER, H., Ber. dtsch. chem. Ges. 69 (1936) Maiheft.

man dies in der begründeten Annahme, dass die Abweichungen vom „VAN 'T HOFFschen" Verhalten bei geringen Konzentrationen verschwinden. Praktisch geht man hierbei so vor, dass man zunächst für eine Reihe von Konzentrationen die osmotischen Drucke misst. Sodann extrapoliert man die durch die jeweilige Konzentration dividierten osmotischen Drucke nach der Konzentration 0 und rechnet aus dem so gefundenen Grenzwert nach der Gleichung

$$M = RT / \lim_{c \to 0} p/c$$

das Molekulargewicht aus (siehe Fig. 1).

Nun ist es aber keineswegs immer ganz einfach, diese Extrapolation exakt auszuführen, da keine allgemeingültige und quantitative Theorie für das Anwachsen der p/c-Werte besteht. Man benutzt daher im allgemeinen graphische Methoden. Wie gross jedoch die Unsicherheit dieses Verfahrens ist, soll Fig. 1 veranschaulichen. In ihr sind die p/c-Werte einer Nitrocellulose in Aceton in Abhängigkeit von der Konzentration aufgetragen. Geradlinige Extrapolation kann durch die Linie A erfolgen (Berücksichtigung aller Messpunkte), oder durch B (besondere Berücksichtigung der bei kleinen Konzentrationen gefundenen Werte), oder man kann durch eine gekrümmte Kurve C extrapolieren, was an sich das richtigste wäre, aber nicht frei von Willkür ist. Der Streubereich der verschiedenen Auswertungen dieser Messreihe ist, wie aus der Figur ersichtlich, etwa 20 %. Bei Molekulargewichten über 150000 wird er aber in der Regel so gross, dass man hier, solange die Auswertungsmethode nicht entscheidend verbessert wird, auf Grund osmotischer Messungen kaum brauchbare Molekulargewichte mehr erhalten kann. Gerade in diesem Grössenbereich wären aber genaue Bestimmungen von grossem Interesse.

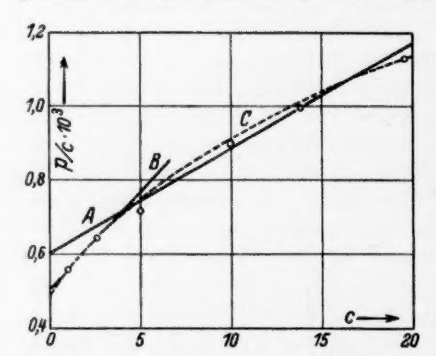


Fig. 1. Streubereich der graphischen Extrapolation. Die Punkte gehören zur Nitrocellulose N 65 (Tabelle 1a) vom Molekulargewicht 50100.

Ein weiterer Nachteil der graphischen Methode besteht darin, dass gerade die bei den kleinsten Konzentrationen gemessenen Drucke von ausschlaggebender Bedeutung für das Molekulargewicht werden,

also die Punkte der Kurve, die wegen der Kleinheit der gemessenen Effekte am wenigsten genau bestimmt werden können.

Es wäre daher von grossem Vorteil für die Verwendung des osmotischen Druckes zur Bestimmung von Molekulargewichten, wenn man erstens einen möglichst allgemeingültigen analytischen Ausdruck für seine Konzentrationsabhängigkeit finden würde, und zweitens diesen als eine auch theoretisch verständliche Auswirkung der gelösten Moleküle sowie ihrer Beziehung zum Lösungsmittel darstellen könnte. Eine solche Untersuchung würde es auch ermöglichen, wichtige molekulare Eigenschaften in den Bereich der Messbarkeit zu bringen, die sich bisher einer exakten Untersuchung entzogen.

Die grösste hierbei zu überwindende Schwierigkeit besteht darin, dass der osmotische Druck eine sehr komplexe Grösse ist. Man kann nämlich annehmen, dass er von folgenden Eigenschaften der Moleküle abhängt:

1. dem Molekulargewicht,
2. der Beziehung zum Lösungsmittel,
3. der Gestalt und dem chemischen Bau.

Die im Freiburger Institut[1]) dargestellten polymerhomologen Reihen hochmolekularer Substanzen erlauben eine Trennung dieser verschiedenen Einflüsse, indem man jeweils nur eine der obenerwähnten Grössen unter Konstanthaltung der übrigen variiert. Man kann z. B. das Molekulargewicht unter Konstanthaltung des chemischen Baues (und damit auch der Beziehung zum Lösungsmittel) variieren, indem man verschiedene Vertreter einer polymerhomologen Reihe in dem gleichen Lösungsmittel durchmisst. Den Einfluss des chemischen Baues wiederum kann man dadurch ermitteln, dass man Vertreter verschiedener polymerhomologer Reihen mit gleichem Molekulargewicht bzw. gleicher Kettenlänge vergleicht. Durch Variation des Lösungsmittels erhält man auch dessen Einfluss.

Eine grössere Untersuchung nach diesen Gesichtspunkten ist im Gange. Im folgenden wird, bezugnehmend auf frühere Arbeiten[2]) an Hand osmotischer Messungen an drei polymerhomologen Reihen (Nitrocellulosen in Aceton, Polyäthylenoxyde in Wasser, Polystyrole in Toluol) gezeigt, dass sich ein in diesen voneinander recht verschiedenen Fällen gültiger Ausdruck für den osmotischen Druck

[1]) Staudinger, H., Die hochmolekularen organischen Verbindungen. Berlin: Springer 1932. [2]) Schulz, G. V., Z. physik. Chem. (A) **158** (1932) 237; **159** (1932) 347; **160** (1932) 409.

angeben lässt, der es erlaubt, aus jedem einzelnen Punkt einer Messreihe das Molekulargewicht zu berechnen. Hierdurch wird es möglich, den Bereich der Molekulargewichte, die der osmotischen Messbarkeit zugänglich sind, erheblich nach oben zu erweitern.

In einer anderen Arbeit[1]) wurde die Beziehung zwischen der spezifischen Viscosität der Lösungen hochmolekularer Stoffe und ihrem Molekulargewicht geprüft. Hierbei wurde gefunden, dass diese bei Stoffen mit eindimensionalen Fadenmolekülen (z. B. Cellulosederivaten und Polyäthylenoxyden) durch die STAUDINGERsche Gleichung

$$\eta_{sp}/c_{gm} = K_m \cdot M \qquad (2)$$

(η_{sp} = spezifische Viscosität, c_{gm} = Konzentrationen in Grundmolen im Liter) bis zu Molekulargewichten von der Grössenordnung 1000000 richtig wiedergegeben wird. Gleichzeitig konnte gezeigt werden, dass die Moleküle synthetischer Hochmolekularer (z. B. bei höherer Temperatur hergestellte Polystyrole) oft Störungen in ihrem Bau haben, die mit grosser Wahrscheinlichkeit als Verzweigungen anzusehen sind. Diese Störungen geben sich dadurch zu erkennen, dass die Viscosität des betreffenden Stoffes im Verhältnis zu seinem Molekulargewicht zu niedrig ist. Je höher die Polymerisationstemperatur der Polystyrole ist, in um so stärkeren Masse treten diese Störungen auf, um so niedriger ist daher deren K_m-Konstante. Vergleicht man verschieden grosse Moleküle mit gleichem „Verzweigungsgrad" (z. B. Fraktionen aus demselben Polymerisat) so trifft für diese Gleichung (2) zu, d. h. sie haben die gleiche K_m-Konstante.

Bei einem Vergleich der osmotischen Erscheinungen an Substanzen mit kugelförmigen und solchen mit fadenförmigen Molekülen ergab sich ferner, dass starke Abweichungen vom VAN 'T HOFFschen Gesetz nur bei letzteren auftreten[2]).

II. Die Messmethodik.

Da es für diese Untersuchung notwendig war, sowohl grössere als auch besonders kleine Drucke sicher messen zu können, benutzte ich Osmometer für Gleichgewichtseinstellungen, obgleich man für jeden Einzelwert hierbei mehrere Tage bis zur endgültigen Einstellung warten muss. Geschwindigkeitsosmometer ermöglichen zwar eine schnellere Ablesung, jedoch schien es mir, dass bei solchen im Bereich kleiner Drucke eher systematische Messfehler auftreten könnten.

[1]) STAUDINGER, H. und SCHULZ, G. V., Ber. dtsch. chem. Ges. **68** (1935) 2320.

[2]) STAUDINGER, H. und SCHULZ, G. V., Ber. dtsch. chem. Ges. **68** (1935) 2336. Über die Einteilung der Kolloide in Kugel- und Fadenkolloide vgl. STAUDINGER, H., Ber. dtsch. chem. Ges. **68** (1935) 1682.

Im Verlauf dieser Untersuchungen wurde eine Osmometerform ausgearbeitet, die sehr einfach und sicher zu handhaben ist und sich daher besonders für grössere Serienmessungen eignet. Sie sei daher im folgenden kurz beschrieben, obgleich das Prinzip nicht neu ist[1]). Die wesentlichsten Teile sind aus Fig. 2 zu ersehen. Die Zelle besteht aus verchromtem Messing. Die Dichtung wird durch die mit Hilfe von sechs Schrauben zwischen die Metallteile geklemmte Membran erreicht, ohne dass ein weiteres Dichtungsmittel notwendig ist. In den Hals der Zelle wird eine 50 cm lange Glaskapillare, die mit Millimetereinteilung versehen ist, eingeschliffen. Es erwies sich als vorteilhaft, das untere, abgeschrägte Ende der Kapillare etwa 0·5 mm in den Innenraum der Zelle hineinragen zu lassen, da dann Luftbläschen, die von der Füllung her in der Lösung geblieben sind, beim Aufsteigen nicht in die Kapillare gelangen können. Der Zellinhalt ist etwa 10 cm³. Nach der Füllung wird die Zelle in einen Glaszylinder gestellt und mit reinem Lösungsmittel umgeben. Um ein Verdunsten des Lösungsmittels einzuschränken ohne den Druckausgleich mit der Atmosphäre zu behindern, endet der eingeschliffene Deckel in einem Rohrstück, das zwischen sich und der Kapillare nur einen sehr dünnen Spalt übriglässt. Als Membranen wurden Ultracellafilter „feinst" der Membranfiltergesellschaft in Göttingen verwandt. Sie werden im feuchten Zustand eingespannt und dann an das neue Lösungsmittel im Verlauf von 1 bis 2 Tagen gewöhnt. Die Osmometer standen im Thermostaten, der die Temperatur innerhalb 0·05° regulierte.

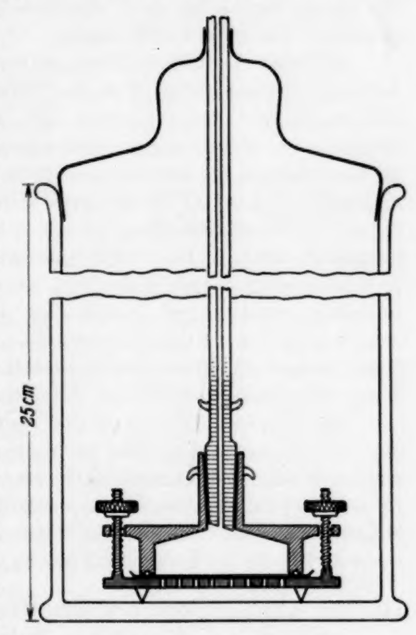


Fig. 2. Osmotische Zelle.

Die Einstellung dauerte bei der angewandten Temperatur von 27° in der Regel 2 bis 3 Tage. Die endgültige Ablesung wurde gemacht, nachdem die Einstellung etwa 2 Tage konstant geblieben war. Bei Molekulargewichten unter 25000 trat gelegentlich bereits Diffusion durch die Membran auf, die leicht daran zu erkennen war, dass zu einer Zeit, wo die Einstellung beendet sein sollte, der Wert noch kontinuierlich und annähernd linear abfiel. Wenn der Abfall nicht zu schnell vor sich ging, konnte man zu ganz vernünftigen Werten kommen, wenn man die Einstellverläufe zur Zeit Null zurückextrapolierte. Doch sind solche Messungen natürlich weniger zuverlässig.

---

[1]) Donnan, F. G. und Harris, A. B. (J. chem. Soc. London **99** (1911) 1555) haben wohl als erste Osmometer mit eingespannten ebenen Membranen benutzt. Eine neuere Form ist bei Herzog, R. O. und Spurlin, H. M. (Z. physik. Chem., Bodenstein-Festband (1931) 239) beschrieben.

Bei kleinen Konzentrationen wurde der osmotische Druck durch Mittelwertbildung aus drei Einzelmessungen bestimmt. Die mittlere absolute Abweichung von diesem Mittelwert bei 70 Einzelmessungen an Polystyrolen beträgt 4·1%. Der mittlere Fehler der in den Tabellen angegebenen Drucke dürfte demnach unter diesem Wert liegen.

Die bei den Messungen benutzten Substanzen sind in einer früheren Mitteilung genauer beschrieben[1]). Sie sind alle molekular uneinheitlich, da es sich bei ihnen um Gemische von Polymerhomologen handelt[2]). Die mit Hilfe des osmotischen Druckes bestimmten Molekulargewichte sind, solange die Membran für alle Moleküle des Stoffes undurchlässig ist, wahre mittlere Molekulargewichte[3]). Die untere Grenze für die Undurchlässigkeit der Membran dürfte bei Molekulargewichten von etwa 10000 liegen.

Das Mass der Uneinheitlichkeit ist bei den Polystyrolen und den Nitrocellulosen abschätzbar. Von der Nitrocellulose N 67 ist die Verteilungsfunktion aufgenommen[3]). Aus ihr ergibt sich, dass in diesem Präparat praktisch keine Moleküle mit Molekulargewichten unter 50000 vorkommen. Für den Fall, dass die Verteilung in der Nitrocellulose N 65 ($M = 50100$) ähnlich ist, kann man daraus schliessen, dass bei ihr die kleinsten Molekulargewichte zwischen 10000 und 15000 liegen. In Übereinstimmung hiermit konnte auch keine Diffusion durch die Filter festgestellt werden. Die Polystyrole sind fraktionierte Produkte. Die Verteilung in einem fraktionierten Polystyrol ist von SIGNER und GROSS[4]) mit der Ultrazentrifuge aufgenommen worden (vgl. auch die Auswertung bei G. V. SCHULZ[3])). Aus diesem Versuch geht hervor, dass ein derartig fraktioniertes Produkt vom Molekulargewicht 80000 praktisch keine Moleküle unter 25000 enthält. Keine dieser Substanzen enthält also diffundierbare Bestandteile.

Die Polyäthylenoxyde sind mehrmals umgefällt, jedoch nicht fraktioniert und ihre Verteilungsfunktion ist bisher nicht bestimmt worden. Sie sind wahrscheinlich sehr uneinheitlich; daher trat auch bei dem kleinsten Polyäthylenoxyd ($M = 23100$) Diffusion ein. Diese wurde in der oben angegebenen Weise eliminiert[5]). Möglicherweise ist trotzdem das Molekulargewicht zu hoch herausgekommen, da, wie aus Tabelle 2c hervorgeht, die K_m-Konstante sehr klein ist.

III. Die Abhängigkeit des osmotischen Druckes von der Konzentration und dem Molekulargewicht.

In den Tabellen 1 bis 3 sind die gemessenen osmotischen Drucke der drei oben besprochenen polymerhomologen Reihen zusammengestellt, in den Fig. 3 bis 5 sind die gefundenen p/c-Werte graphisch aufgetragen. Eine Betrachtung der Kurven ergibt, dass sie alle gekrümmt sind, und zwar bei den Nitrocellulosen und Polyäthylenoxyden konkav zur c-Achse, bei den Polystyrolen anscheinend mit

---

1) STAUDINGER, H. und SCHULZ, G. V., Ber. dtsch. chem. Ges. **68** (1935) 2320.
2) STAUDINGER, H., Ber. dtsch. chem. Ges. **59** (1926) 3021. Buch S. 7. 3) SCHULZ, G. V., Z. physik. Chem. (B) **32** (1936) 27. 4) SIGNER, R. und GROSS, H., Helv. chim. Acta **17** (1934) 726. 5) Über die Zusammensetzung eines unfraktionierten Polymerisates vgl. SCHULZ, G. V., Z. physik. Chem. (B) **30** (1935) 379.

einem Wendepunkt. Krümmung und Steigung sind bei den niederen Vertretern einer Reihe absolut genommen grösser als bei den höheren. Prozentual gerechnet ist dagegen die Steigung bei den höhermolekularen Produkten grösser[1]).

Tabelle 1. Osmotische Grössen von Nitrocellulosen in Aceton.

c	$p\cdot 10^3$	$p/c\cdot 10^3$	s nach Gleichung (7)	RTc/p	M nach Gleichung (8)
a) Nitrocellulose N 65.					
lim $p/c = 0{\cdot}48\cdot 10^{-3}$. $M = 51000$. lim $\eta_{sp}/c_{gm} = 59$. $K_m = 11{\cdot}8\cdot 10^{-4}$.					
1	0·56	0·56	0·125	43500	53000
2·5	1·68	0·65	0·108	37500	49500
5·0	3·60	0·72	0·063	34300	51500
7·5	6·03	$0{\cdot}80_5$	0·052	30200	50000
10·0	8·95	$0{\cdot}89_5$	$0{\cdot}044_5$	27400	48600
14·9	14·7	$0{\cdot}98_5$	0·034	25000	48200
19·8	22·2	1·12	$0{\cdot}028_5$	21900	50000
					M (Mittel) = 50100
b) Nitrocellulose N 66.					
lim $p/c = 0{\cdot}30\cdot 10^{-3}$. $M = 81000$. lim $\eta_{sp}/c_{gm} = 82$. $K_m = 10{\cdot}0\cdot 10^{-4}$.					
2·0	0·8	0·4	0·125	61000	83000
3·0	1·35	0·45	0·110	54200	79500
4·0	1·95	$0{\cdot}48_5$	0·096	50200	79000
5·0	2·48	$0{\cdot}49_7$	0·079	49000	81000
7·5	4·4	$0{\cdot}58_5$	0·065	41500	76500
10·0	6·1	0·61	0·051	41700	85000
14·9	10·83	0·73	0·040	33700	85000
19·8	16·6	0·84	$0{\cdot}032_5$	29300	85000
29·5	32·6	1·11	0·024	22100	85000
					M (Mittel) = 82000
c) Nitrocellulose N 67.					
lim $p/c = 0{\cdot}14\cdot 10^{-3}$. $M = 176000$. lim $\eta_{sp}/c_{gm} = 210$. $K_m = 11{\cdot}8\cdot 10^{-4}$.					
2·5	0·55	0·22	0·14	112000	185000
5·0	1·44	0·29	0·105	85000	179000
7·5	2·5	$0{\cdot}33_5$	0·081	73500	180000
10·0	3·9	0·39	0·067	63000	172000
19·8	12·2	$0{\cdot}61_5$	$0{\cdot}039_3$	40000	172000
					M (Mittel) = 178000
d) Nitrocellulose N 68.					
lim $p/c = 0{\cdot}06\cdot 10^{-3}$. $M = 410000$. lim $\eta_{sp}/c_{gm} = 450$. $K_m = 10{\cdot}25\cdot 10^{-4}$.					
2·5	0·3	$0{\cdot}12_5$	0·207	195000	410000
5·0	0·78	$0{\cdot}15_5$	0·127	156000	465000
7·5	1·52	$0{\cdot}20_5$	0·094	119000	455000
					M (Mittel) = 443000

[1]) Vgl. hierüber Staudinger, H. und Schulz, G. V., Ber. dtsch. chem. Ges. **68** (1936) 2336.

Tabelle 2. Osmotische Grössen von Polyäthylenoxyden in Wasser.

c	$p \cdot 10^3$	$p/c \cdot 10^3$	s nach Gleichung (7)	RTc/p	M nach Gleichung (8)
a) Polyäthylenoxyd II.					
lim $p/c = 0{\cdot}27_5 \cdot 10^{-3}$. $M = 88500$. lim $\eta_{sp}/c_{gm} = 10{\cdot}8$. $K_m = 1{\cdot}22 \cdot 10^{-4}$.					
2·0	0·8	0·4	0·156	61800	92500
4·0	1·9	$0{\cdot}47_5$	0·106	52000	96000
6·0	3·45	0·57	0·087	43200	78000
7·9	5·6	0·71	0·077	34700	85000
9·9	7·7	0·78	0·065	31500	90500
					M (Mittel) = 88500
b) Polyäthylenoxyd III.					
lim $p/c = 0{\cdot}62 \cdot 10^{-3}$. $M = 39300$. lim $\eta_{sp}/c_{gm} = 5{\cdot}05$. $K_m = 1{\cdot}3 \cdot 10^{-4}$.					
1·0	0·75	0·75	0·175	32800	39000
2·0	1·67	0·84	0·128	29400	38000
4·0	4·0	1·0	0·095	24600	37000
6·0	6·57	1·12	0·074	22000	37000
7·9	9·15	$1{\cdot}15_5$	0·058	21300	41000
9·9	12·8	$1{\cdot}29_5$	$0{\cdot}052_5$	19100	39000
14·8	23·0	1·55	0·041	15900	40500
19·6	36·15	1·85	0·034	13300	41000
					M (Mittel) = 39100
c) Polyäthylenoxyd IV[1].					
lim $p/c = 1{\cdot}05 \cdot 10^{-3}$. $M = 23200$. lim $\eta_{sp}/c_{gm} = 2{\cdot}2$. $K_m = 0{\cdot}95 \cdot 10^{-4}$.					
1·0	1·2	1·2	0·16	20500	22700
2·0	2·6	1·3	0·095	19000	23700
5·0	7·8	1·56	0·064	15800	23000
9·9	19·4	1·96	0·047	12600	22500
14·8	32·3	2·18	0·035	11300	23800
					M (Mittel) = 23100

Tabelle 3. Osmotische Grössen von Polystyrolen in Toluol[2].

c	$p \cdot 10^3$	$p/c \cdot 10^3$	s nach Gleichung (7)	RTc/p	M nach Gleichung (8)
a) Polystyrol 20°, Fr. III.					
lim $p/c = 0{\cdot}059$. $M = 420000$. lim $\eta_{sp}/c_{gm} = 46$. $K_m = 1{\cdot}15 \cdot 10^{-4}$.					
5	0·52	0·104	0·086	235000	410000
9·9	1·4	0·141	0·059	173500	445000
19·6	5·6	0·285	0·0405	86000	(340000)
29	12·0	0·415	0·0295	59500	410000
					M (Mittel) = 422000

[1]) Über den niedrigen K_m-Wert vgl. S. 322. [2]) Hinter jedem Polystyrol ist die Polymerisationstemperatur angegeben. Über die wechselnden K_m-Konstanten vgl. S. 320, sowie Staudinger, H. und Schulz, G. V., Ber. dtsch. chem. Ges. 68 (1933) 2331.

Tabelle 3 (Fortsetzung).

c	$p \cdot 10^3$	$p/c \cdot 10^3$	s nach Gleichung (7)	RTc/p	M nach Gleichung (8)
b) Polystyrol 20°, Fr. IV.					
lim $p/c = 0{\cdot}130 \cdot 10^{-3}$. $M = 189000$. lim $\eta_{sp}/c_{gm} = 24$. $K_m = 1{\cdot}25 \cdot 10^{-4}$.					
5	1·03	0·20₆	0·074	119000	181000
9·9	2·50	0·25	0·049₁	98500	201000
14·8	4·75	0·31₅	0·040₅	78000	200000
19·6	7·8	0·40	0·034	61500	182000
29	16·0	0·55	0·026₅	45000	195000
					M (Mittel) = 192000
c) Polystyrol 135°, Fr. II.					
lim $p/c = 0{\cdot}109 \cdot 10^{-3}$. $M = 225000$. lim $\eta_{sp}/c_{gm} = 10{\cdot}3$. $K_m = 0{\cdot}465 \cdot 10^{-4}$.					
2·5	0·35	0·14₅	0·098	171000	229000
5	0·90	0·18	0·079	134000	210000
9·9	2·28	0·23	0·053	107000	223000
19·6	7·0	0·35₇	0·035₅	69500	231000
29	15·2	0·52₅	0·027₃	47000	218000
					M (Mittel) = 222000
d) Polystyrol 200°, Fr. III (unter N_2 polymerisiert).					
lim $p/c = 0{\cdot}36 \cdot 10^{-3}$. $M = 68800$. lim $\eta_{sp}/c_{gm} = 5{\cdot}6$. $K_m = 0{\cdot}82 \cdot 10^{-4}$.					
2	0·87	0·43₅	0·087	56700	66800
5	2·46	0·49₅	0·054	49800	67500
9·9	5·65	0·57	0·037₂	43200	70100
19·6	15·1	0·77	0·027₂	32000	70000
					M (Mittel) = 68500

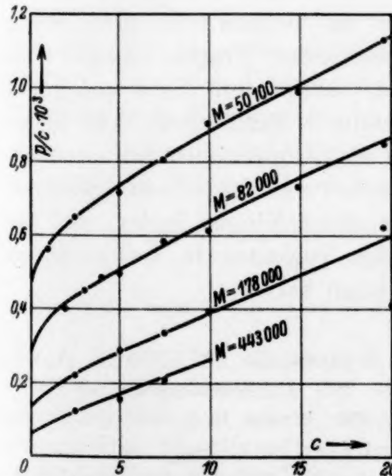


Fig. 3. Osmotischer Druck von Nitrocellulosen in Aceton (Punkte gemessen, Kurven nach Gleichung (8) berechnet).

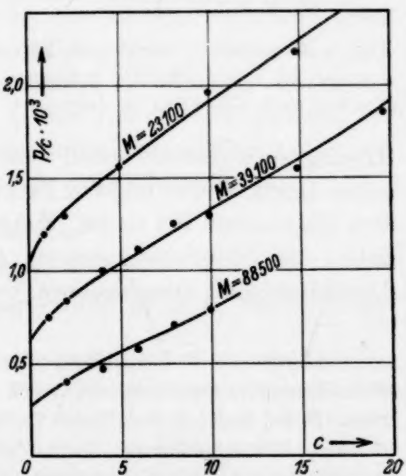


Fig. 4. Osmotischer Druck von Polyäthylenoxyden in Wasser (Punkte gemessen, Kurven nach Gl. (8) berechnet).

Die bisher in der Literatur angegebenen p/c (c)-Kurven zeigen zum Teil einen linearen Verlauf. Das ist einerseits bei den Eiweisskörpern der Fall, wo indessen die Abweichungen vom VAN 'T HOFFschen Verhalten wesentlich geringer sind als in den von uns untersuchten Systemen[1]). Von anderen Autoren angegebene lineare $p/c(c)$-Kurven an Cellulosederivaten[2]) und Kautschuk[3]) sind vielleicht nur darauf zurückzuführen, dass die niederen Konzentrationen nicht genügend berücksichtigt wurden. Jedenfalls ist ein linearer Verlauf nicht die Regel.

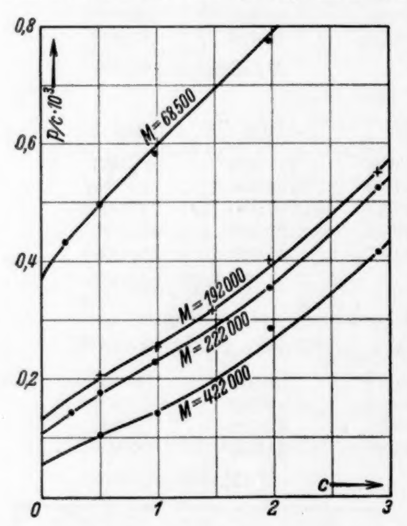


Fig. 5. Osmotischer Druck von Polystyrolen in Toluol (Punkte gemessen, Kurven nach Gleichung (8) berechnet.

Alle bisherigen Versuche, eine theoretisch durchsichtige Gleichung für den osmotischen Druck zu finden, gehen von der VAN DER WAALSschen Gleichung aus. Hierbei sind von vornherein drei Möglichkeiten gegeben: 1. Die vollständige VAN DER WAALSsche Gleichung, 2. bzw. 3. die vereinfachte VAN DER WAALSsche Gleichung mit Druckkorrektur bzw. Volumkorrektur allein. Es wäre natürlich ein grosser Vorteil für die rechnerische Behandlung osmotischer Fragen, wenn man eine vereinfachte Form anwenden könnte. Tatsächlich liegt diese Lösung auch deshalb nahe, weil die $p/c(c)$-Funktionen beim osmotischen Druck in den meisten Fällen einfacher sind, als die entsprechenden Diagramme bei Gasen, die meist durch Minima laufen, weil bei ihnen die Abweichungen vom idealen Verhalten in verschiedenen Druckbereichen verschiedenes Vorzeichen haben.

[1]) SÖRENSEN, S. P. L., Hoppe-Seylers Z. physiol. Ch. **106** (1919) 1. ADAIR, G. S., Proc. Roy. Soc. London (A) **109** (1925) 292. J. Amer. chem. Soc. **49** (1927) 2524. BURK, N. F., J. biol. Chem. **98** (1932) 353. WEBER, H. H. und STÖVER, R., Biochem. Z. **295** (1933) 269. PAULI, Wo. und FENT, P., Kolloid-Z. **67** (1934) 288. [2]) BÜCHNER, E. H. und STEUTEL, H. E., Versl. Afd. Natuurk. Akad. Wet. Amsterd. **36** (1933) 671. [3]) CASPARI, W. A., J. chem. Soc. London **105** (1914) 2139.

Die Druckkorrektur ist besonders von Wo. OSTWALD[1]) vorgeschlagen worden. Er empfiehlt für den osmotischen Druck die Gleichung

$$p = (c/M)\,RT + kc^n \qquad (3)$$

mit k und n als Konstanten, wobei er den ersten Summanden als VAN 'T HOFFschen Druck bezeichnet. Den zweiten interpretiert er wegen seiner formalen Übereinstimmung mit dem entsprechenden Ausdruck in der FREUNDLICH-POSNJAKschen Gleichung als einen Quellungsdruck, der bei hohen Konzentrationen wegen des Exponenten n (der in den meisten Fällen ungefähr gleich 2 ist) überwiegt und an den Gelen unmittelbar messbar sein sollte. Vergleichende Messungen sind aber bisher noch nicht gemacht worden.

Die andere Form der vereinfachten VAN DER WAALSschen Gleichung führt das Kovolumen b ein:

$$p(V-b) = nRT \qquad (4)$$

(n ist die Anzahl Mole im Volumen V). Der erste Versuch in dieser Richtung wurde mit grossem Erfolg von SACKUR[2]) an echten Lösungen gemacht und ist nachher von zahlreichen Autoren auch auf kolloide Lösungen ausgedehnt worden. Bei einer grossen Zahl von Lösungen bewährt sich diese Gleichung unmittelbar recht gut (besonders bei einigen Proteinen)[3]), und zwar anscheinend solchen, deren Moleküle kugelig oder nur wenig gestreckt sind.

Bei einer anderen Gruppe von Substanzen, besonders solchen, die aus Fadenmolekülen zusammengesetzt sind[4]) (Cellulose, Kautschuk Polystyrol u. a.) ist das Kovolumen erstens auffallend gross und zeigt zweitens eine komplizierte Abhängigkeit von der Konzentration. Um diese Verhältnisse quantitativ zu erfassen, führen wir das spezifische Kovolumen s ein, d. h. den Teil des Kovolumens, der auf 1 g Trockengewicht der gelösten Substanz entfällt. Lösen wir g Gramm im Volumen V, so können wir statt Gleichung (4)

$$p\,(V-gs) = (g/M)\,RT$$

bzw.

$$p\,(1-cs) = (c/M)\,RT \qquad (5)$$

schreiben. Kennt man das Molekulargewicht M (z. B. durch Extra-

---

[1]) OSTWALD, Wo., Kolloid-Z. **23** (1918) 68; **49** (1929) 60. [2]) SACKUR, O., Z. physik. Chem. **70** (1910) 477. [3]) Z. B. bei Ovalbumin, Serumalbumin, Hämoglobin, Myogen; vgl. die oben zitierten Arbeiten von ADAIR, WEBER und STÖVER, BURK, PAULI und FENT. — Dagegen nicht bei Gelatine, deren Teilchen auch aus anderen Gründen (Viscosität, Strömungsdoppelbrechung) als langgestreckt anzusehen sind. Osmotische Messungen bei KUNITZ, J. Gen. Physiol. **10** (1927) 811. [4]) STAUDINGER, H. und SCHULZ, G. V., Ber. dtsch. chem. Ges. **68** (1935) 2336.

polation), so ist aus dem osmotischen Druck leicht s zu berechnen, da nach Gleichung (5)

$$s = \frac{1}{c} - \frac{RT}{pM} \tag{6}$$

ist.

In der 4. Spalte der Tabellen 1 bis 3 sind die so berechneten s-Werte für die in dieser Arbeit osmotisch gemessenen Substanzen angegeben (vgl. auch die Tabellen in der früheren Arbeit)[1]). Man sieht, dass der Wert des spezifischen Kovolumens oft mehr als 100 mal über dem des Trockenvolumens der gelösten Substanz liegt, und dass er mit zunehmender Konzentration abnimmt.

Fasst man, wie es sich bei den Eiweisskörpern bewährt hat, das Kovolumen als das Volumen der gelösten Substanz mit der durch Solvatation gebundenen Lösungsmittelmenge auf, so stösst man auf zwei Schwierigkeiten. Die erste besteht darin, dass dieses Volumen auffallend gross ist. Nachdem aber STAUDINGER und HUSEMANN[2]) gezeigt haben, dass es unlösliche Polystyrole gibt, die in unpolaren Lösungsmitteln zu ähnlich grossen Volumina aufquellen, wie die hier ausgerechneten, wird man die oben angegebenen Werte nicht mehr so erstaunlich finden[3]). Die zweite Schwierigkeit besteht in der Konzentrationsabhängigkeit dieser Grösse. Diese kommt indessen, wie früher gezeigt wurde[4]), dadurch zustande, dass durch die osmotische Wirksamkeit der Teilchen die freie Energie des Lösungsmittels herabgesetzt wird, und sich daher die Solvatationskräfte bei höheren Drucken weniger auswirken können.

Es liess sich nun zeigen[4]), dass zwischen dem spezifischen Kovolumen und dem osmotischen Druck die einfache, von Gleichung (5) unabhängige Beziehung

$$p = ks^{-\nu} \tag{7}$$

mit k und ν als Konstanten existiert. Diese ist nicht nur der Gleichung von FREUNDLICH und POSNJAK[5]) für den Quellungsdruck formal analog, sondern gilt in den Fällen, die bisher eine Nachprüfung erlaubten (Kautschuk und Gelatine), mit den gleichen Konstanten für den Quellungsdruck und den osmotischen Druck.

---

1) Z. physik. Chem. (A) **158** (1932) 237. 2) STAUDINGER, H. und HUSEMANN, E., Ber. dtsch. chem. Ges. **68** (1935) 1618. 3) Quantitativ vergleichende Messungen zwischen diesem Quellungsvolumen und dem spezifischen Kovolumen sind im Gang. 4) SCHULZ, G. V., Z. physik. Chem. (A) **158** (1932) 257; **159** (1932) 374; **160** (1932) 409. 5) FREUNDLICH, H. und POSNJAK, E., Kolloid-Beih. **3** (1912) 442.

Für das Problem, eine möglichst allgemeingültige Gleichung für den osmotischen Druck zu finden, ist es nun wichtig zu sehen, wie sich die Konstanten k und ν bei Veränderungen des Molekulargewichtes verhalten. Kommt das Kovolumen durch Solvatation zu-

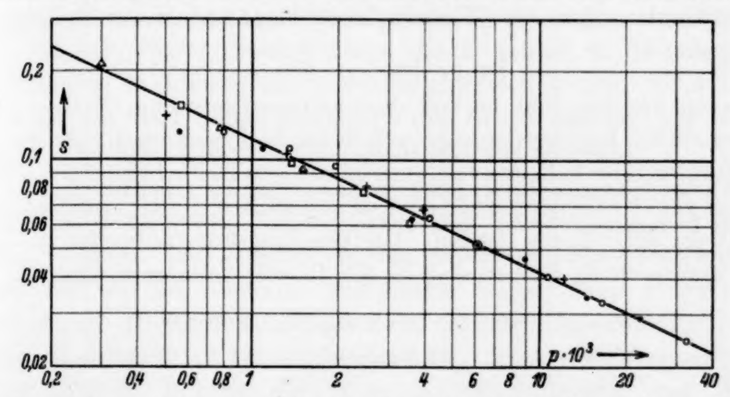


Fig. 6. Beziehung zwischen spezifischem Kovolumen (s) und osmotischem Druck bei Nitrocellulosen in Aceton. • N 65, ○ N 66, + N 67, △ N 68, □ N 67 Frakt. III.

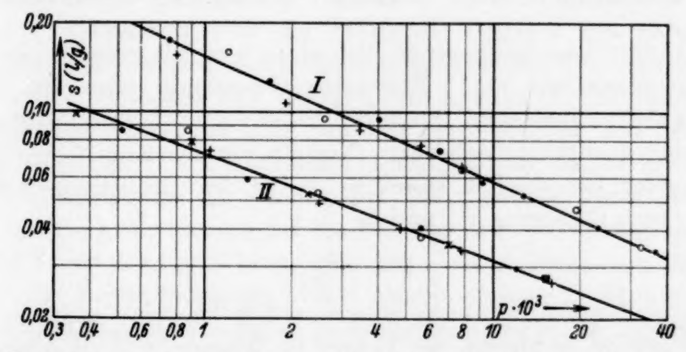


Fig. 7. Beziehung zwischen spezifischem Kovolumen (s) und osmotischem Druck bei

Polyäthylenoxyden (Kurve I)	und	Polystyrolen (Kurve II)
+ Polyäthylenoxyd II		+ Polystyrol 20° Fr. IV
• „ III		× „ 135° Fr. II
○ „ IV		• „ 20° Fr. III
		○ „ 200° Fr. III.

stande, so wäre zu erwarten, dass die Konstanten nur vom chemischen Bau des Gelösten und des Lösungsmittels, dagegen nicht vom Molekulargewicht abhängig sind. Dann wäre für alle Glieder einer polymerhomologen Reihe bei gleichem osmotischem Druck das spezifische Kovolumen übereinstimmend.

In den Fig. 6 und 7 sind die spezifischen Kovolumina der drei hier untersuchten polymerhomologen Reihen im logarithmischen Netz als Funktion der zugehörigen osmotischen Drucke aufgetragen. Die logarithmische Auftragung ist gewählt, weil Gleichung (7) durch Logarithmierung in die Gleichung einer Geraden mit der Steigung ν übergeht:

$$\log p = \log k - \nu \log s. \tag{7a}$$

Aus den Figuren geht hervor, dass erstens Gleichung (7) bzw. (7a) innerhalb der Fehlergrenzen gut erfüllt ist, dass zweitens die Quellungskonstanten innerhalb einer polymerhomologen Reihe tatsächlich unabhängig vom Molekulargewicht sind, da sich die Kurven der verschiedenen Vertreter einer Reihe decken. Die Quellungskonstanten für die drei hier untersuchten Reihen sind in der Tabelle 4 zusammengestellt.

Tabelle 4. Quellungskonstanten.

Substanz	Lösungsmittel	k	ν
Nitrocellulosen	Aceton	$8{\cdot}25 \cdot 10^{-6}$	2·23
Polyäthylenoxyde	Wasser	$1{\cdot}23 \cdot 10^{-6}$	2·35
Polystyrole	Toluol	$8{\cdot}22 \cdot 10^{-5}$	2·72

In einer vorangegangenen Mitteilung[1]) wurde gezeigt, dass die Abweichungen vom van 't Hoffschen Gesetz mit steigendem Molekulargewicht zunehmen. Durch die Beziehungen (5) und (7) ist diese Zunahme quantitativ erfassbar. Nennen wir den nach van 't Hoff berechneten osmotischen Druck p_0, so ist der wirkliche osmotische Druck nach Gleichung (1) und (5)

$$p = \frac{p_0}{1 - cs}.$$

Die prozentuale Abweichung vom van 't Hoffschen Gesetz ist also um so grösser je kleiner der Faktor im Nenner, d. h. je grösser cs ist. Vergleichen wir nun zwei Polymere mit verschiedenen Molekulargewichten in gleichkonzentrierten Lösungen, so ist s bzw. cs bei dem höhermolekularen wegen der Beziehung (7) grösser, weil dieses einen geringeren osmotischen Druck hat. Die Abweichungen nehmen daher mit dem Molekulargewicht zu. Es lässt sich leicht ausrechnen, dass dieser „Quellungseffekt" bei niedermolekularen Stoffen nur klein sein kann.

Ein Vergleich zeigt, dass zwischen den osmotischen und den viscosimetrischen Erscheinungen eine gewisse Analogie besteht. Ähn-

---

1) Staudinger, H. und Schulz, G. V., Ber. dtsch. chem. Ges. 68 (1935) 2336.

lich wie die Abweichungen von der EINSTEINschen Gleichung, so werden auch die Abweichungen vom VAN 'T HOFFschen Gesetz mit zunehmendem Molekulargewicht und zunehmender Konzentration grösser. Bei beiden Erscheinungen treten die Abweichungen in stärkerem Mass nur in Lösungen von Fadenkolloiden auf[1]). Man könnte versucht sein, diese Analogie durch die Annahme zu deuten, dass die Teilchen in Lösung einen Wirkungsbereich haben, der stärker als linear mit ihrer Länge zunimmt[2]) und sich in gleichartiger Weise auf die Viscosität und den osmotischen Druck auswirkt.

Die Richtigkeit dieser Annahme kann durch vergleichende Messungen an Polystyrolen mit verschiedenem Verzweigungsgrad nachgeprüft werden. Wie in einer früheren Arbeit[3]) nachgewiesen wurde, haben nur die bei niedriger Temperatur hergestellten Polystyrole geradkettige Moleküle. Polymerisiert man bei höheren Temperaturen, so entstehen verzweigte Moleküle, deren Verzweigungsgrad um so höher ist, je höher die Polymerisationstemperatur war. Moleküle mit gleichem Molekulargewicht aber verschiedenem Verzweigungsgrad haben verschiedene Viscosität. Zwei für diesen Vergleich geeignete Polystyrole sind die Präparate *b* und *c* aus Tabelle 3. Ihre Molekulargewichte sind nicht sehr verschieden, ihre spezifischen Viscositäten verhalten sich dagegen wie 1 zu 2·35. Bestünde ein unmittelbarer Zusammenhang zwischen der Viscosität und den Abweichungen vom VAN 'T HOFFschen Gesetz, so wäre also zu erwarten, dass das spezifische Kovolumen des Polystyrols *c* unter gleichen Bedingungen kleiner ist als das des Polystyrols *b*. Wie jedoch aus der Tabelle 3 und der Fig. 7 hervorgeht, ist *s* bei gleichem osmotischem Druck für beide Präparate völlig übereinstimmend. Daraus geht hervor, dass kein unmittelbarer Zusammenhang zwischen dem viscosimetrischen Wirkungsbereich und dem osmotischen Kovolumen besteht.

Vom Standpunkt der Solvatationsvorstellung ist die Unabhängigkeit der *s*-Werte vom Verzweigungsgrad leicht zu verstehen; denn bei der verzweigten Form ist jedes Grundmolekül (bis auf die wenigen Verzweigungsstellen) in genau der gleichen Weise vom Lösungsmittel umgeben wie bei der geraden Form. Stellt man sich das Grundmolekül als einen Würfel vor, so ist es im Fadenmolekül nach zwei Richtungen in das Molekül eingebaut, nach vier Richtungen dem Lösungsmittel zugewandt. Bei kugelförmigen Molekülen dagegen liegen erstens eine grössere

---

[1]) STAUDINGER, H. und SCHULZ, G. V., Ber. dtsch. chem. Ges. 68 (1935) 2336.
[2]) STAUDINGER, H., Buch S. 128. [3]) STAUDINGER, H. und SCHULZ, G. V., Ber. dtsch. chem. Ges. 68 (1935) 2331.

Anzahl der Grundmoleküle im Innern und kommen daher nicht mit dem Lösungsmittel in Berührung; zweitens können sich auch die in der Oberfläche befindlichen Moleküle nicht so stark solvatisieren, da von ihren sechs Flächen nur eine dem Lösungsmittel zugewandt ist.

Es war weiter von Interesse, nachzuprüfen, ob die molekulare Einheitlichkeit einer Substanz Einfluss auf deren Quellungskonstanten hat[1]). Zu diesem Zweck wurde aus der ziemlich uneinheitlichen Nitrocellulose N 67 eine mittlere Fraktion (N 67 Fr. III) herausgefällt, die, wie die osmotische Messung ergab, fast dasselbe Molekulargewicht



Fig. 8. OSTWALDsche „Quellungsdrucke“ als Konzentrationsfunktion bei einer Reihe von Nitrocellulosen.
▫ $M = 443000$; • $M = 178000$; + $M = 82000$; ○ $M = 50100$.

wie die ursprüngliche Substanz hatte ($M = 183000$), dagegen beträchtlich einheitlicher war, da bei der Fraktionierung ziemlich viel höher- und niedermolekulare Anteile entfernt wurden. Die osmotische Messung ergab keinen Unterschied zwischen den *s*-Werten der beiden Substanzen. In der Fig. 6 sind diese Werte mit eingetragen und decken sich, wie man sieht, vollständig mit denen der weniger einheitlichen Nitrocellulosen.

---

[1]) Der Grad der Uneinheitlichkeit ist z. B. von Einfluss auf die elastischen Eigenschaften (STAUDINGER, H. und MACHEMER, H., Ber. dtsch. chem. Ges. **62** (1929) 2921; HERZOG, R. O. und DERIPASKO, A., Cellulosechem. **13** (1932) 25; THIESSEN, P. A. und WITTSTADT, W., Z. physik. Chem. (B) **29** (1935) 359) und ferner auf die Viscosität (STAUDINGER, H., Buch S. 169; KERN, W., Ber. dtsch. chem. Ges. **68** (1935) 1439; SCHULZ, G. V., Z. physik. Chem. (B) **30** (1935) 393; **32** (1936) 27).

In der Fig. 8 sind die nach der OSTWALDschen Gleichung (3) aus den osmotischen Drucken der Nitrocellulosen (Tabelle 1) berechneten „Quellungsdrucke" als Konzentrationsfunktion logarithmisch aufgetragen. Wie man sieht, ist die Beziehung (3) für jede einzelne Substanz gut erfüllt, dagegen verändern sich die OSTWALDschen Konstanten k und n innerhalb einer polymerhomologen Reihe mit dem Molekulargewicht, und zwar so, dass der „Quellungsdruck" aus Gleichung (3) um so grösser ist, je kleiner das Molekulargewicht ist. Hieraus geht hervor, dass die Gleichungen (5) und (7) leistungsfähiger sind als die OSTWALDsche Gleichung, da sie mit weniger Konstanten auskommen. Ob sie auch einen grösseren Realitätswert besitzen, soll vorläufig nicht diskutiert werden, da bereits vergleichende Messungen des osmotischen Druckes und des Quellungsdruckes im Gange sind.

Schliesslich wurden noch osmotische Messungen an Methylcellulosen gemacht. Diese ergaben eine sehr komplizierte Abhängigkeit des osmotischen Druckes von der Konzentration und sollen daher in einer gesonderten Mitteilung behandelt werden.

IV. Bestimmung der Molekulargewichte.

Nachdem jetzt in den Gleichungen (5) und (7) Beziehungen zwischen dem osmotischen Druck, dem Molekulargewicht und der Konzentration vorliegen, die in einem grossen Gebiet gültig sind, können wir die Molekulargewichte aus den osmotischen Drucken punktweise berechnen. Nach Gleichung (5) ist

$$M = \frac{RTc}{p(1-cs)} \tag{5a}$$

und nach Berücksichtigung von Gleichung (7)

$$M = \frac{RTc}{p(1-c\sqrt[\nu]{k/p})}. \tag{8}$$

Die endgültige Berechnung der Molekulargewichte nach Gleichung (8) wurde folgendermassen vorgenommen (Tabelle 1 bis 3). Zunächst wurde auf graphischem Wege oder einfach durch Probieren ein angenähertes Molekulargewicht gesucht. Dann wurden mit Hilfe dieses Näherungswertes nach Gleichung (6) die zu den einzelnen Messwerten gehörigen spezifischen Kovolumina ausgerechnet. Wurden diese s-Werte im logarithmischen System gegen die zugehörigen osmotischen Drucke aufgetragen, so ergab sich eine angenäherte Gerade, die meist im Anfangsteil noch eine geringe Krümmung aufwies. — In zweiter Näherung wurde dann das Molekulargewicht so korrigiert, dass die logarithmierte $s(p)$-Funktion eine möglichst gute Gerade wurde. Die mit Hilfe dieser Molekulargewichte ermittelten endgültigen Werte für s sind in der 4. Spalte der Tabellen eingetragen. Wie schon erwähnt, geben diese Werte nicht nur eine Gerade für jede

einzelne Messreihe, sondern sämtliche derartige Kurven für eine polymerhomologe Reihe fallen zusammen (Fig. 6 und 7).

In der letzten Spalte der Tabellen sind dann die nach Gleichung (8) mit den Werten der Tabelle 4 für k und ν punktweise ausgerechneten Molekulargewichte eingetragen[1]). Wie man sieht, sind diese innerhalb der Fehlergrenzen für jede einzelne Substanz unabhängig von der Konzentration, und ferner stimmen die aus ihnen gebildeten Mittelwerte (am Fuss jeder Tabelle) mit den für jede Substanz individuell ermittelten Molekulargewichten überein. Die Leistungsfähigkeit der Gleichung (8) wird besonders deutlich, wenn man die in der 6. Spalte eingetragenen Molekulargewichte mit den in der 5. Spalte nach VAN 'T HOFF berechneten vergleicht. Statt der bisher üblichen Molekulargewichtsbestimmung durch Extrapolation haben wir bei dieser Auswertungsmethode gewissermassen eine Interpolation vor uns, da bei ihr jeder Messpunkt gleich stark berücksichtigt wird.

Der Bereich der osmotisch bestimmbaren Molekulargewichte ist durch die eben angegebene Auswertungsmethode erheblich nach oben erweitert. Beispielsweise ist das Molekulargewicht der Nitrocellulose N 68 durch graphische Extrapolation kaum mehr bestimmbar, denn je nach der Bewertung der einzelnen Punkte schwankt es zwischen 250000 und 550000. Dagegen bekommt man nach Gleichung (8) für jede Konzentration innerhalb 12% das gleiche Molekulargewicht (443000). Im Prinzip ist es möglich, nach Gleichung (8) beliebig hohe Molekulargewichte osmotisch zu ermitteln, wenn man die Konstanten k und ν kennt und die zu untersuchende Substanz bei irgendeiner Konzentration einen messbaren osmotischen Druck liefert. Die Konstanten hat man dann an einem Polymeren der Reihe mit niedrigerem Molekulargewicht zu ermitteln.

In der Tabelle 5 sind Molekulargewichtsbestimmungen nach dieser Methode an zwei sehr hochmolekularen Polystyrolen angeführt. Das Molekulargewicht wurde nach Gleichung (8) mit den Konstanten der Tabelle 4 ausgerechnet. Wie man sieht, ist das so gefundene Molekulargewicht auch hier innerhalb der Fehlergrenzen unabhängig von der Konzentration.

---

[1]) Da die Ausrechnung der $\sqrt[\nu]{k/p}$ sehr unbequem ist, entnimmt man am besten den Wert des zu jedem p gehörigen s aus den Kurven der Fig. 6 und 7 und rechnet dann nach Gleichung (5a). Die Genauigkeit hängt dann nur von der Grösse des Massstabes ab.

Tabelle 5. Molekulargewichtsbestimmungen an hochmolekularen Polystyrolen.

Substanz	c	$p \cdot 10^3$	RTc/p	M	M (Mittel)
Polystyrol: lim $\eta_{sp}/c_{gm} = 79$	5·0	0·37₅	328000	630000	638000
	9·9	1·14	219000	645000	
Polystyrol: lim $\eta_{sp}/c_{gm} = 131$	5·0	0·32₅	378000	820000	850000
	9·9	1·0	246000	880000	

Bei noch höheren Molekulargewichten wird es im allgemeinen nicht mehr möglich sein, bei zwei Konzentrationen zu messen, weil nur in einem sehr kleinen Konzentrationsbereich einerseits der osmotische Druck hoch genug ist, um noch gemessen werden zu können, andererseits die Viscosität niedrig genug ist, um noch eine ungestörte Einstellung zu ermöglichen. Begnügt man sich aber mit einer Messung bei einer einzigen Konzentration, so kann man auch noch Molekulargewichte von über einer Million nach der hier angegebenen Methode bestimmen.

V. Vergleich mit anderen Methoden.

Es ist natürlich von grossem Interesse, die osmotischen Molekulargewichte durch Vergleich mit anderen Methoden zu sichern. Wie oben erwähnt, haben wir zunächst alle hier besprochenen Substanzen (und noch einige mehr) auch viscosimetrisch durchgemessen und konnten nachweisen, dass bei Stoffen, die aus Fadenmolekülen mit ungestörtem Bau bestehen, die STAUDINGERsche Beziehung (2) weitgehend erfüllt ist[1]). Diese Übereinstimmung der osmotischen Methode mit der viscosimetrischen kann als eine gegenseitige Stützung für beide Methoden angesehen werden.

Dadurch, dass mir Herr R. SIGNER liebenswürdigerweise zwei Polystyrole zur Verfügung stellte, deren Molekulargewichte mit der SVEDBERGschen Ultrazentrifuge (UZ.) bestimmt waren[2]), war es mir möglich, auch mit dieser Methode einen Vergleich durchzuführen. Das Resultat ist in der Tabelle 6 angegeben. Wie man sieht, ist die Übereinstimmung ganz gut, doch liegen die osmotischen Molekulargewichte systematisch etwas höher als die mit der UZ. ermittelten. Die Erklärung für diese Abweichungen ist darin zu suchen, dass bei den angewandten Konzentrationen auch in der UZ. bereits die osmoti-

[1]) STAUDINGER, H. und SCHULZ, G. V., Ber. dtsch. chem. Ges. 68 (1935) 2320.
[2]) SIGNER, R. und GROSS, H., Helv. chim. Acta 17 (1934) 335.

Tabelle 6. Molekulargewichte zweier Polystyrole, osmotisch und mit der Ultrazentrifuge bestimmt.

η_{sp}/c_{gm}	M (osmot.)	M (Ultrazentr.)
2·7	37000	etwa 35000
6·1	90000	80000

schen Abweichungen vom VAN 'T HOFFschen Gesetz auftreten. Das Polystyrol mit dem Molekulargewicht 90000 hatte in der UZ. bei der Messung eine Konzentration von 0·8 g/Liter. Hierbei beträgt die osmotische Abweichung nach Gleichung (8) bereits etwa 10%. Berücksichtigt man dieses, so muss man in der 3. Spalte der Tabelle 88000 statt 80000 einsetzen, wodurch die Übereinstimmung eine vollständige wird.

Zum Schluss sei es mir noch gestattet, die Vorteile der UZ. und des Osmometers miteinander zu vergleichen, zumal, wie es mir scheint, das letztere gelegentlich zu gering eingeschätzt wird.

Die Vorteile des Osmometers bestehen darin, dass es sehr einfach zu beschaffen und zu handhaben ist und dass es ausser dem Molekulargewicht die für die Löslichkeitsverhältnisse wichtigen Quellungskonstanten liefert. Solange die Membran für alle Moleküle undurchlässig ist, liefert es unabhängig von der Uneinheitlichkeit der Substanz das mittlere Molekulargewicht, das loc. cit.[1]) als die Grösse definiert wurde, durch die man eine gegebene Menge der Substanz dividieren muss, um die darin enthaltene Anzahl Mole zu erhalten.

Der Vorteil der UZ. besteht darin, dass sie einen grösseren Messbereich hat. Sie misst Molekulargewichte von etwa 500 bis zu mehreren Millionen, während der Messbereich des Osmometers von etwa 15000 bis 1000000 geht. Ein weiterer Vorteil der UZ. besteht darin, dass man in ihr bei grösseren Molekulargewichten in kleineren Konzentrationen messen kann als im Osmometer. Die Genauigkeit beider Methoden ist ungefähr die gleiche.

Eine Schwierigkeit der Gleichgewichts-UZ. besteht noch darin, dass sie gleichzeitig auf die Polydispersität und die osmotischen Abweichungen reagiert (da sie ja eine osmotische Methode ist). Bei Substanzen mit grosser molekularer Uneinheitlichkeit und starken osmotischen Abweichungen, wie die in dieser Arbeit behandelten, ist es daher sehr schwer, diese beiden Effekte zu trennen. Daher

---

1) SCHULZ, G. V., Z. physik. Chem. (B) 32 (1936) 27.

war es z. B. SIGNER und GROSS[1]) bisher nicht möglich, in der Gleichgewichts-UZ. Molekulargewichte von Polystyrolen über 300000 zu bestimmen. Gelingt es allerdings, den „Quellungseffekt“ auszuschalten, was vor allem in der Geschwindigkeits-UZ. der Fall ist, dann ist letztere das bisher beste Hilfsmittel, um die Verteilungsfunktion der Molekulargewichte in einer hochmolekularen Substanz zu bestimmen[2]).

Herrn Prof. Dr. H. STAUDINGER möchte ich auch an dieser Stelle herzlich für die lebhafte Förderung danken, die er dieser Arbeit zukommen liess. — Der Deutschen Forschungsgemeinschaft gebührt mein verbindlichster Dank für die Gewährung eines Forschungsstipendiums.

[1]) SIGNER, R. und GROSS, H., Helv. chim. Acta 17 (1934) 335. Die von denselben Autoren in der Geschwindigkeits-UZ. bestimmten Molekulargewichte (Helv. chim. Acta 17 (1934) 60) müssten noch durch Vergleich mit einer anderen Methode gesichert werden. [2]) SIGNER, R. und GROSS, H., Helv. chim. Acta 17 (1934) 726. Vgl. auch SCHULZ, G. V., Z. physik. Chem. (B) 32 (1936) 27.

Freiburg i. Br., Chemisches Laboratorium der Universität.

Thermodynamik des Flüssigkeitdampfgleichgewichts im Stickstoff—Sauerstoff-System.

Von

I. R. Kritschewsky und N. S. Torotscheschnikow.

(Mit 4 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 31. 3. 36.)

Es wurde die Fugazität des Stickstoffes im Temperaturbereich 99·94° bis 125·00° K und bei Drucken bis zu 32 Atm. nach den *p-v-T*-Daten und nach thermischen Angaben berechnet. Beide Methoden liefern gut übereinstimmende Werte für die Fugazität.

Wird die Fugazität des Stickstoffes im Gasgemisch mit Sauerstoff nach der Regel von Lewis und Randall berechnet, so kann die flüssige Stickstoff-Sauerstoff-Lösung mit genügender Genauigkeit als ideale Lösung angesehen werden.

Das Gleichgewicht zwischen flüssiger und dampfförmiger Phase in dem Stickstoff—Sauerstoff-System wurde von Dodge und Dunbar[1]) in ihrer bekannten Experimentalarbeit ausführlich untersucht. Infolge der stets steigenden praktischen Bedeutung dieses Systems ist es wünschenswert, eine thermodynamische Analyse dieses Gleichgewichtes durchzuführen.

Bei niedrigen Temperaturen verhalten sich Stickstoff und Sauerstoff schon bei geringen Drucken nicht einmal annähernd ideal, und ohne Kenntnis ihrer Fugazität ist die Lösung der gestellten Aufgabe nicht möglich.

Mangels Angaben für Sauerstoff in dem in Frage kommenden Temperatur- (100° bis 125° K) und Druckbereich (bis zu 32 Atm.) mussten wir uns auf die Berechnung der Stickstoffugazität nach der bekannten Gleichung[2]) beschränken:

$$RT \ln f = RT \ln P + \int_0^P (v - v_{\text{id.}})\, dP, \tag{1}$$

wo f = Gasfugazität, P = Druck, v = Molvolumen, $v_{\text{id.}}$ = das bei dem Druck und bei der Temperatur des Realgases berechnete Volumen des Idealgases bedeuten.

---

1) Dodge, B. F. und Dunbar, A. K., J. Amer. chem. Soc. **49** (1927) 591. Frühere Arbeiten: Baly, Philos. Mag. (5) **49** (1900) 517. Inglis, Philos. Mag. (6) **11** (1906) 640. 2) Lewis, G. N. und Randall, M., Thermodynamics and the Free Energy of Chemical Substances. 1923. S. 195.

Tabelle 1. Fugazitäten des Stickstoffes nach den p-v-T-Daten.

P	T° K = 131·57			T° K = 128·64			T° K = 126·78		
	$v - v_{id.}$	$\int_0^P (v - v_{id.})\, dP$	f	$v - v_{id.}$	$\int_0^P (v - v_{id.})\, dP$	f	$v - v_{id.}$	$\int_0^P (v - v_{id.})\, dP$	f
Atm.	cm^3	cm^3 — Atm.	Atm.	cm^3	cm^3 — Atm.	Atm.	cm^3	cm^3 — Atm.	Atm.
2·5	−103·0	−255·0	2·442	−103·0	−257·5	2·440	−116·5	−290·5	2·431
5·0	−101·3	−510·0	4·770	−103·9	−516·0	4·762	−116·0	−581·0	4·729
10·0	−101·9	−1020	9·099	−106·6	−1042	9·060	−117·4	−1165	8·941
15·0	−104·8	−1537	13·01	−110·7	−1634	12·85	−120·5	−1759	12·67
20·0	−108·9	−2071	16·51	−116·5	−2262	16·14	−124·3	−2371	15·93
25·0	−114·7	−2630	19·60	−124·8	−2865	19·06	−131·5	−3010	18·72
30·0	−122·5	−3223	22·26	−136·0	−3517	21·50	−147·4	−3707	21·01
32·0	−126·3	−3472	23·20	−142·7	−3796	22·34	−153·1	−4012	21·76

KAMMERLINGH ONNES und URK[1]) untersuchten die p-v-T-Abhängigkeit für Stickstoff. Unter Benutzung ihrer Angaben haben wir Pv als Funktion von P für die drei niedrigsten Messtemperaturen: 131·57° K, 128·64° K und 126·78° K in grossem Massstabe aufgetragen. Diese Kurven konnten wir bis zu $P = 0$ verlängern, denn

$$\lim_{P \to 0} Pv = RT.$$

Mit Hilfe dieser Kurven berechneten wir die Differenzen zwischen dem reellen Molvolumen und dem Volumen des Idealgases. Daraus fanden wir graphisch

$$\int_0^P (v - v_{id.})\, dP,$$

und damit auch die Fugazitäten (Tabelle 1).

Die höchste Temperatur, bei der die Flüssigkeitdampf-Gleichgewichte für das Stickstoff—Sauerstoff-System untersucht wurden, ist 125° K, daher sind die gefundenen Werte für Fugazitäten auf niedrigere Temperaturen zu extrapolieren.

Die Änderung der Fugazität mit der Temperatur wird durch folgende thermodynamische Gleichung[2]) wiedergegeben:

$$(\partial \ln f / \partial T)_P = (H^* - H) / RT^2, \quad (2)$$

[1]) KAMERLINGH ONNES, O. H. und VAN URK, A. T., Commun. physic. Lab. Univ. Leiden **16**, Nr. 169a (1924) 3. Vgl. auch VAN URK, A. T., Commun. physic. Lab. Univ. Leiden **16**, Nr. 169e (1924) 47. [2]) LEWIS, G. N. und RANDALL, M., loc. cit., S. 201.

wo H = molarer Wärmeinhalt des Gases beim Druck P, und H^* = molarer Wärmeinhalt des Gases bei unendlich kleinem Druck, oder, was dasselbe ist, in idealisiertem Standardzustand bezeichnen. Da wir die Extrapolation in einem engen Temperaturbereich ausführten, glaubten wir $H^* - H$ konstant setzen zu dürfen. In diesem Fall muss $\log f$ gegen $1/T$ aufgetragen eine gerade Linie ergeben. Wie aus Fig. 1 zu ersehen, stimmen die Fugazitäten bei den Temperaturen

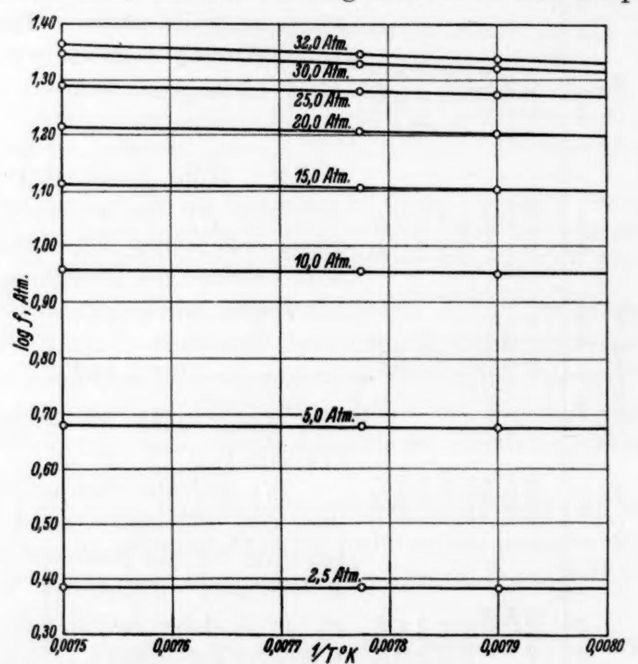


Fig. 1. Fugazitäten des Stickstoffs nach den p-v-T-Daten.

131·57° K, 128·64° K und 126·78° K mit der Annahme einer linearen Abhängigkeit des $\log f$ von $1/T$ gut überein. Die so extrapolierten Daten für die Fugazitäten sind in Tabelle 2 angeführt.

Tabelle 2. Extrapolierte Fugazitäten des Stickstoffes, Atmosphäre nach den p-v-T-Daten.

	P Atm.							
T° K	32	30	25	20	15	10	5	2·5
125·00	21·25	20·25	18·39	15·71	12·56	8·91	4·73	2·43
119·92	—	—	17·42	15·07	12·18	8·73	4·70	2·42
110·05	—	—	—	—	11·34	8·37	4·61	2·39
99·94	—	—	—	—	—	—	4·54	2·36

Für eine Reihe von Gasen, darunter auch für Stickstoff, sind genügend thermische Daten vorhanden, um die Berechnungen der Fugazität nach einer anderen bis jetzt noch nicht angewandten Methode durchzuführen.

Nach der Definition der Fugazität ist $RT \ln f$ gleich der Änderung des thermodynamischen Potentials bei einem isothermen Übergang von 1 Mol Gas aus dem idealisierten Standardzustand mit dem Druck (und der Fugazität) von 1 Atm. in den Zustand des Realgases bei dem gegebenen Druck P, d. h.

$$RT \ln f = H - H^* - T\,(S - S^*). \qquad (3)$$

S bedeutet molare Entropie des Gases beim Druck P, S^* molare Entropie in dem idealisierten Standardzustand.

Wiebe und Brevoort[1]) ermittelten die Wärmekapazität des flüssigen Stickstoffes im Gleichgewicht mit seinem Dampf und berechneten den Wärmeinhalt und die Entropie des gesättigten Stickstoffdampfes (Tabelle 3).

Tabelle 3.

Wärmeinhalt und Entropie des gesättigten Stickstoffdampfes.

T^0 K	Wärmeinhalt cal/Mol	Entropie cal/Grad/Mol
71·4	1335	17·25
80·0	1349	16·87
85·0	1370	16·17
90·0	1390	15·58
95·0	1411	15·10
100·0	1429	14·66
105·0	1435	14·18
110·0	1426	13·62
115·0	1391	12·94
120·0	1308	11·91
125·0	1137 [2])	10·34
126·0	1005 [2])	9·32

Bei Berechnung der Entropie und des Wärmeinhaltes setzten Wiebe und Brevoort beide Grössen für flüssigen Stickstoff bei 77·4° K willkürlich gleich 0. Bei 77·4° K ist der Druck des gesättigten Stickstoffdampfes gleich 1 Atm., daher ist wie auch oft geschieht,

[1]) Wiebe, R. und Brevoort, M. J., J. Amer. chem. Soc. 52 (1930) 622. Vgl. auch Millar, R. W. und Sillivan, J. D., Bur. of Mines. Technical Paper No. 424. Keesom, W. H. und Houthoff, D. J., Commun. physic. Lab. Univ. Leiden, Suppl. Nr. 65. [2]) Extrapolierter Wert.

anzunehmen, dass das Verhalten des Stickstoffes bei so einem geringen Druck durch die BERTHELOTsche[1]) Gleichung gut wiedergegeben wird

$$(P+a/Tv^2)\,(v-b)=RT$$

$$a=27\,R^2T_c^3/64\,Pc;\quad b=v_c/4, \tag{4}$$

wo T_c, Pc, v_c kritische Temperatur, Druck und Volumen bedeuten.

Die kritischen Daten für Stickstoff haben wir der Abhandlung von PICKERING[2]) entnommen:

$$Tc^\circ\ \mathrm{K}=126{\cdot}0$$
$$Pc\ \mathrm{Atm.}=\ 33{\cdot}5$$
$$d_c\,\mathrm{g/cm^3}=\ 0{\cdot}3110.$$

Unter Benutzung der Gleichung von BERTHELOT für die thermodynamischen Gleichungen[3])

$$(\partial H/\partial P)_T=v-T(\partial v/\partial T)_P \tag{5}$$

und

$$(\partial S/\partial P)_T=-(\partial v/\partial T)_P, \tag{6}$$

errechneten wir $H-H^*$ und $S-S^*$ für die Temperatur 77·4° K.

$$H_{77{\cdot}4}-H^*_{77{\cdot}4}=Pv-27\,R^2T_c^3/32\,PcTv-RT=-26\ \mathrm{cal/Mol}$$

$$S_{77{\cdot}4}-S^*_{77{\cdot}4}=-27\,RT_c^3/32\,PcT^3\ {}^{4)}=-0{\cdot}22\ \mathrm{cal/Grad\cdot Mol.}$$

Setzen wir wie erwähnt, Wärmeinhalt und die Entropie des flüssigen Stickstoffes bei 77·4° K gleich 0, so folgt:

$$H^*_{77{\cdot}4^\circ\,\mathrm{K}}=1361\ \mathrm{cal/Mol}\ \text{und}\ S^*_{77{\cdot}4^\circ\,\mathrm{K}}=17{\cdot}47\ \mathrm{cal/Grad/Mol.}$$

Zur Berechnung der Fugazität nach Gleichung (3) ist noch H^* und S^* für verschiedene Temperaturen zu ermitteln, was nach den bekannten thermodynamischen Gleichungen[5]) geschehen kann:

$$(\partial H^*/\partial T)_P=C_P^* \tag{7}$$

$$(\partial S^*/\partial T)_P=C_P^*/T, \tag{8}$$

wo C_P^* molare Wärmekapazität des Gases im idealisierten Standardzustand darstellt. C_P^* von Stickstoff ist in dem für uns in Frage kommenden Temperaturbereich konstant gleich 6·955 cal/Grad. Die nach der Gleichung (3) ermittelten Fugazitäten des Stickstoffes samt allen für die Berechnung erforderlichen Daten sind in Tabelle 4 angegeben.

---

[1]) BERTHELOT, D., Mem. Trav. du Bur. int. des P. et Mes. **13** (1907). [2]) PICKERING, S. F., J. physic. Chem. **28** (1924) 97. [3]) LEWIS, G. N. und RANDALL, M., loc. cit., S. 133, 134. [4]) Vgl. CLAYTON, J. O. und GIAUQUE, W. F., J. Amer. chem. Soc. **54** (1932) 2610. [5]) LEWIS, G. N. und RANDALL, M., loc. cit., S. 57, 132.

Tabelle 4. Die aus thermischen Daten berechneten Fugazitäten des gesättigten Stickstoffdampfes.

$T°$ K	P Atm.	H cal/Mol	H^* cal/Mol	S cal/Grad/Mol	S^* cal/Grad/Mol	f Atm.
125·00	31·95	1137	1692·4	10·34	20·80	20·64
119·92	24·936	1309	1657	11·92	20·52	17·56
110·05	14·58	1426	1588	13·61	19·95	11·56
99·94	7·637	1428·8	1518	14·66	19·25	6·42

Mit der alten Annahme, dass $H^* - H$ bei konstantem Druck von der Temperatur unabhängig ist, berechnete sich unter Benutzung der Gleichung (2) die Tabelle 5.

Tabelle 5. Die aus thermischen Daten berechneten Fugazitäten des Stickstoffes (Atm.).

P Atm.	$T°$ K 125·00	119·92	110·05	99·94
31·95	20·64	—	—	—
24·936	18·63	17·56	—	—
14·58	12·64	12·29	11·56	—
7·637	7·03	6·92	6·69	6·42

Zum Vergleich trugen wir die Fugazitätswerte aus Tabelle 2 und 5 als Funktion des Druckes in ein Koordinatensystem (Fig. 2)

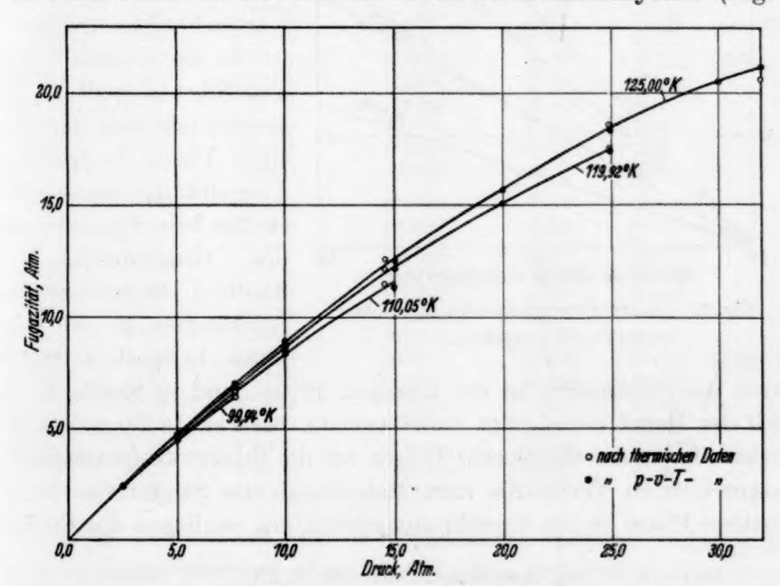


Fig. 2. Fugazitäten des Stickstoffs.

ein. Mit Ausnahme des einen Punktes bei 125° K und 31·95 Atm. ist die Übereinstimmung ausgezeichnet.

Für die weitere Berechnung haben wir die Fugazitäten des Stickstoffes der Fig. 2 entnommen.

Wie erwähnt, bestimmten DODGE und DUNBAR sehr genau die Zusammensetzung der sich im Gleichgewicht miteinander befindlichen flüssigen und dampfförmigen Phasen. Mangels genauer Zustandsdaten für die Stickstoff—Sauerstoff-Gemische berechneten wir die Fugazität des Stickstoffes in der Dampfphase nach der Regel von LEWIS und RANDALL[1]):

$$f = f^0 \, N \tag{9}$$

wo f die Fugazität einer Komponente im Gasgemisch, f^0 die Fugazität derselben reinen Komponente bei einem dem Gesamtdruck des Gasgemisches gleichen Druck und N den Molenbruch der betreffenden Komponente bedeuten. Bei den in Frage kommenden niedrigen Drucken sollte die Regel von LEWIS und RANDALL keinen nennenswerten Fehler aufweisen[2]).

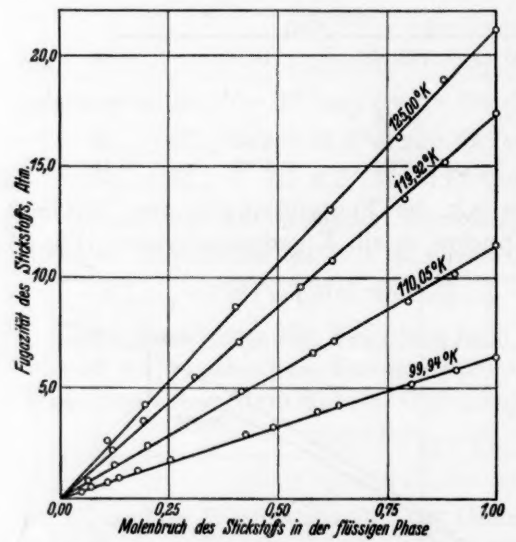


Fig. 3. Dampf-Flüssigkeit-Gleichgewichte im N_2—O_2-System.

In der Tabelle 6 sind angeführt in Spalte 1: Gesamtdruck über der flüssigen Phase, in Spalte 2: Fugazität des reinen Stickstoffes beim Gesamtdruck des Gasgemisches, in Spalte 3: Molenbruch des Stickstoffes in der Gasphase, in Spalte 4: Molenbruch des Stickstoffes in der flüssigen Phase, und in Spalte 5: die nach der Regel von LEWIS und RANDALL berechnete Fugazität des Stickstoffes in der Gasphase. Tragen wir die Stickstofffugazitäten im Gasgemisch im Verhältnis zum Molenbruch des Stickstoffes in der flüssigen Phase in ein Koordinatensystem ein, so liegen die Punkte,

[1]) LEWIS, G. N. und RANDALL, M., loc. cit., S. 226. [2]) GIBSON, G. E. und SOSNICK, B., J. Amer. chem. Soc. 49 (1927) 2172.

Tabelle 6.

Flüssigkeitdampf-Gleichgewicht im Stickstoff—Sauerstoff-System.

P Gesamt-atm.	$f^0_{N_2}$ Atm.	Molenbruch des Stickstoffs in der Gasphase	Molenbruch d. Stickstoffs in flüssiger Phase	f_{N_2} Atm.	P_{N_2} Atm.	T^0 K
1	2	3	4	5	6	7
13·57	11·63	0·0000	0·0000	0·000	0·000	
15·531	12·97	0·2024	0·1093	2·625	3·144	
16·814	13·75	0·3095	0·1950	4·249	5·204	
20·510	15·98	0·5371	0·4037	8·583	11·02	
24·275	18·15	0·7195	0·6225	13·06	17·46	125° K
27·260	19·48	0·8386	0·7828	16·34	22·69	
29·332	20·30	0·9089	0·8800	18·45	26·66	
31·95	21·20	1·0000	1·0000	21·20	31·95	
10·146	8·86	0·0000	0·0000	0·000	0·000	
11·850	10·10	0·2188	0·1202	2·210	2·593	
12·880	10·83	0·3237	0·1918	3·506	4·169	
14·505	11·92	0·4596	0·3090	5·478	6·671	
15·592	12·61	0·5622	0·4111	7·089	8·766	119·92° K
18·068	14·02	0·6846	0·5526	9·598	12·36	
18·939	14·50	0·7415	0·6249	10·75	14·04	
21·482	15·80	0·8586	0·7900	13·56	18·44	
22·981	16·52	0·9211	0·8838	15·22	21·16	
24·936	17·45	1·0000	1·0000	17·45	24·93	
5·415	4·91	0·0000	0·0000	0·000	0·000	
6·033	5·43	0·1517	0·0652	0·824	0·915	
6·606	5·83	0·2626	0·1266	1·531	1·735	
7·286	6·42	0·3750	0·2017	2·408	2·732	
9·231	7·86	0·6144	0·4169	4·829	5·672	110·05° K
10·734	8·90	0·7436	0·5808	6·618	7·983	
11·136	9·17	0·7787	0·6309	7·141	8·67	
12·651	10·13	0·8839	0·7982	8·954	11·18	
13·663	10·73	0·9463	0·9045	10·15	12·93	
14·58	11·47	1·0000	1·0000	11·47	14·92	
2·496	2·43	0·0000	0·0000	0·000	0·000	
2·729	2·60	0·1309	0·0500	0·340	0·357	
2·903	2·77	0·1865	0·0701	0·517	0·511	
3·022	2·90	0·2455	0·1095	0·712	0·742	
3·256	3·10	0·3129	0·1360	0·970	1·019	
3·452	3·27	0·3894	0·1791	1·273	1·344	
3·845	3·62	0·4908	0·2512	1·777	1·887	
4·760	4·36	0·6666	0·4248	2·906	3·173	99·94° K
5·043	4·60	0·7129	0·4875	3·279	3·595	
5·623	5·02	0·7852	0·5897	3·942	4·415	
5·841	5·17	0·8163	0·6376	4·220	4·768	
6·640	5·75	0·9077	0·8056	5·219	6·027	
7·180	6·12	0·9578	0·9086	5·862	6·887	
7·634	6·42	1·0000	1·0000	6·42	7·634	

wie aus Fig. 3 ersichtlich, sehr befriedigend auf Geraden. Daraus folgt, dass die flüssige Stickstoff—Sauerstoff-Lösung praktisch als Ideallösung angesehen werden kann, d. h. für sie ist — richtig aufgefasst — das

RAOULTsche Gesetz anwendbar: die Fugazität des Stickstoffes (nicht aber der Partialdruck) in der Lösung ist gleich der Fugazität des reinen Stickstoffes (nicht aber dem Druck), multipliziert mit dem Molenbruch des Stickstoffes in der flüssigen Phase.

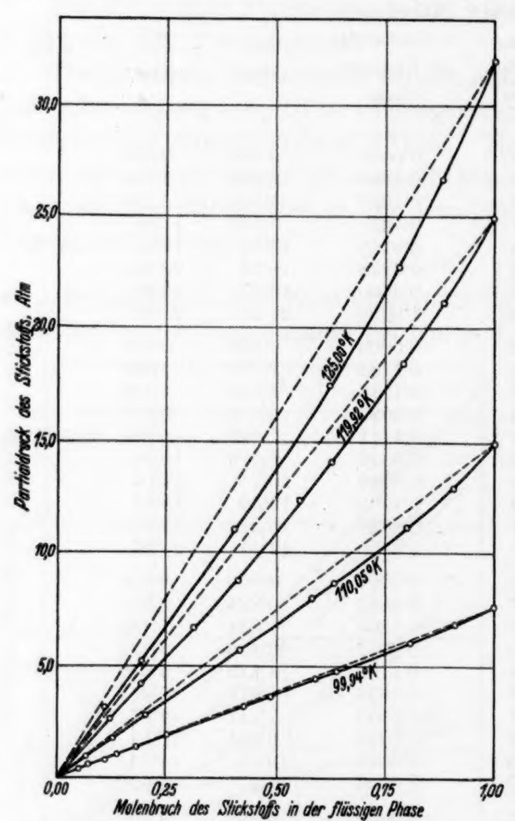


Fig. 4. Dampf-Flüssigkeit-Gleichgewichte im N_2-O_2-System.

Zum Vergleich trugen wir auch die Partialdrucke des Stickstoffes (Spalte 6, Tabelle 6) als Funktion des Molenbruches des Stickstoffes in flüssiger Phase (Fig. 4) auf. Wie zu erwarten, besteht keine Proportionalität zwischen dem Partialdruck des Stickstoffes und seinem Molenbruch in der flüssigen Phase.

Aus der Gleichung von GIBBS-DUHEM geht folgendes hervor: Wenn eine Komponente der binären Lösung dem RAOULTschen Gesetz folgt, so folgt ihm auch die zweite Komponente[1]). Die Fugazität des Sauerstoffes in der Lösung kann folglich auch nach der Gleichung von RAOULT berechnet werden.

[1]) SCHOTTKY, W., ULICH, H. und WAGNER, C., Thermodynamik. Berlin 1929. S. 290.

Moskau (USSR), Chemisch-technologisches D. I. MENDELEJEW-Institut, Katheder der chemischen Grossindustrie.

Zur Fluorescenz der Porphyrine. III[1]).

Von

A. Stern und Mladen Deželić.

(Eingegangen am 18. 5. 36.)

Es wurden die Fluorescenzspektren des Oktaäthylporphins in verschiedenen Lösungsmitteln spektrographisch bestimmt und nur relativ geringe Unterschiede festgestellt. Gegenüber dem Fluorescenzspektrum in festem, nicht adsorbiertem Zustand weichen die der Lösungen stärker ab. Ferner wurde Oktaäthylporphin in adsorbiertem Zustand hinsichtlich seiner Fluorescenz untersucht. Ebenso Ooporphyrin (Protoporphyrin) an Hühner- und Enteneierschalen. Es zeigte sich dabei, daß zunächst zwei Typen von Fluorescenzspektren auftreten können, „Typ Dhéré I" und „Typ Dhéré II". Die Möglichkeit, daraus auf den Bindungszustand am Adsorbens schließen zu können, wurde diskutiert, eine Frage, die für die Chromatographie dieser Farbstoffklasse, sowie für die Aufklärung der Art der Bindung der Porphyrine an natürlichen Objekten von Bedeutung ist.

Wie wir gefunden haben, besitzt eine große Anzahl von normalen Porphyrinen auch in festem, nicht adsorbiertem Zustand sehr schöne Fluorescenz, wenn diese nicht allzu grob kristallisiert sind[2]). Das Fluorescenzspektrum dieser Porphyrine in festem Zustand ist teilweise sehr gut ausgeprägt. Besonders schön fluoresciert Oktaäthylporphin, ein Porphyrin, welches in sämtlichen acht β-Stellungen des Porphinsystems mit Äthylgruppen substituiert ist und dessen Fluorescenzspektrum wir in gelöstem wie auch in festem Zustand bereits beschrieben haben[3]). Da dieses Porphyrin keine sauren Gruppen enthält, hinsichtlich der Substituenten besonders symmetrisch gebaut zu sein scheint und vor allem auch in festem Zustand eine so schön ausgeprägte Fluorescenz zeigt, haben wir nun die Fluorescenz desselben in verschiedenen Lösungsmitteln und auch in adsorbiertem

---

[1]) II. Mitteilung: Z. physik. Chem. (A) **176** (1936) 209. [2]) Stern, A. und Molvig, H., Z. physik. Chem. (A) **175** (1935) 58. Wir haben weiterhin festgestellt, daß auch das freie Porphin selbst in festem Zustand sehr schön fluoresciert, ebenso sämtliche nur unvollständig substituierten Porphyrine. Wir werden demnächst darüber ausführlich berichten. [3]) Loc. cit.

Zustand untersucht, um den Einfluß des Lösungsmittels bzw. des Adsorbens auf die Fluorescenz festzustellen. Da, wie erwähnt, Oktaäthylporphin eine sehr gute Fluorescenz im festen Zustand zeigt, ist ein Vergleich der Fluorescenzspektren in verschiedenen Lösungsmitteln und im adsorbierten Zustand nun mit dem in festem Zustand möglich. Dieser Vergleich scheint uns hier zunächst geeigneter als der mit Normallösungen. Der Vergleich der Fluorescenzspektren in verschiedenen Lösungsmitteln einerseits und der in festem und adsorbiertem Zustand andererseits ist für die Fluorescenz des Chlorophylls im Chloroplasten von besonderer Bedeutung und weiterhin für die Porphyrinchemie von Wichtigkeit, so weit es die Frage der Möglichkeit der Identifizierung der Porphyrine in adsorbiertem Zustand (z. B. an Knochen und anderen Organen) betrifft. Wir haben deshalb zunächst einmal die Verhältnisse an einem rein ausgeprägten normalen Porphyrinsystem untersucht, um später auch auf Dihydroporphinsysteme überzugehen.

Ch. Dhéré[1]) hat einige normale, biologisch wichtige Porphyrine hinsichtlich ihrer Fluorescenz in verschiedenen Lösungsmitteln untersucht.

Betrachtet man zunächst die Fluorescenzspektren verschiedener normaler Porphyrine, wie z. B. die des Koproporphyrins, Mesoporphyrins und Ätioporphyrins, sowie des Oktaäthylporphins in ein und demselben Lösungsmittel untereinander, so zeigt sich, daß die entsprechenden Bandenmaxima derselben nahezu an der gleichen Stelle liegen, trotz der verschiedenartigsten Substitution im Porphinsystem. Dies gilt sowohl, wie wir zeigten, in Dioxan als auch in anderen Lösungsmitteln wie etwa Pyridin, in welchem Ch. Dhéré und E. Bois[2]) unter anderen auch Koproporphyrin, Mesoporphyrin und Ätioporphyrin gemessen haben. Auf Grund dieser Tatsache haben wir ja im Laufe unserer Untersuchungen über die Beziehungen zwischen der Fluorescenz und Absorption der Porphyrine geschlossen, daß den normalen Porphyrinen das gleiche Grundgerüst zukommen muß.

Der Vergleich der Fluorescenzspektren erwähnter Porphyrine in Dioxan mit denen derselben in Pyridin zeigt, daß die Lagen der Bandenmaxima in den beiden Lösungsmitteln nur wenig voneinander abweichen. Die Anzahl der Banden sowie deren Intensitätsverteilung

---

[1]) Siehe vor allem Dhéré, Ch. und Bois, E., C. R. Acad. Sci. Paris 183 (1926) 321. [2]) Dhéré, Ch. und Bois, E., loc. cit.

bleibt die gleiche. Wie wir im Falle des Oktaäthylporphins gezeigt haben, ist auch in Pyridin die Vorbande I bei etwa 597 mμ vorhanden, welche von uns bei einer großen Anzahl normaler Porphyrine erstmalig beschrieben wurde und die sich für die Charakteristik der normalen Porphyrine als von besonderer Bedeutung erwies. Die Verschiedenheit des Einflusses des Pyridins gegenüber dem des Dioxans auf die Fluorescenz dieser Porphyrine ist demnach gering.

In Dioxan, wie auch in allen anderen hier verwendeten Lösungsmitteln, besitzt das Fluorescenzspektrum des Oktaäthylporphins im ganzen sechs Banden, eine davon im Ultrarot. In manchen Lösungsmitteln ist jedoch die im Ultrarot gelegene Bande unter normalen Bedingungen so schwach, daß auf ihre Ausmessung zunächst verzichtet wurde (siehe Tabelle 1). Besonders charakteristisch ist die von uns gezeigte Vorbande I (vor der Hauptbande II) der normalen Porphyrine, die, wie wir hier zeigen, in allen Lösungsmitteln auftritt, mit Ausnahme des Phytols, und die mit der kleinen Absorptionsbande Ia des Absorptionsspektrums zusammenfällt. Sie ist im Fluorescenzspektrum solcher Porphyrine nicht mehr vorhanden, deren Absorptionsspektren ebenfalls die kleine Absorptionsbande Ia nicht mehr besitzen.

Wir haben gezeigt, und zwar im Falle des Koproporphyrin-II-tetramethylesters, daß drei Banden des Fluorescenzspektrums desselben in Dioxan fast an gleicher Stelle liegen wie die drei Fluorescenzbanden in wässeriger Salzsäure (22%), daß aber weiterhin die Intensitätsverteilung eine andere geworden ist derart, daß nun die Vorbande I des Fluorescenzspektrums in Dioxan, in Salzsäure zur Hauptbande geworden ist[1]).

Vergleicht man die Fluorescenzspektren der normalen Porphyrine in wässeriger Salzsäure untereinander, so zeigt sich, wie aus den Messungen von CH. DHÉRÉ[2]) an einigen normalen Porphyrinen und unseren an Koproporphyrin und Oktaäthylporphin hervorgeht,

[1]) STERN, A. und MOLVIG, H., Z. physik. Chem. (A) **176** (1936) 218.

[2]) DHÉRÉ, CH., Nachweis der biologisch wichtigen Körper durch Fluorescenz und Fluorescenzspektra. ABDERHALDEN, Handbuch der biologischen Arbeitsmethoden. Abt. II, Teil 3, S. 3238. Die für Koproporphyrin in 2 norm. wässeriger Salzsäure dort angegebenen Bandenmaxima weichen von den von uns angegebenen (loc. cit.) für dieses Porphyrin, wenn auch nur wenig, ab. Dies kommt daher, daß DHÉRÉ in 2 norm. Salzsäure, wir dagegen in 22% Salzsäure und außerdem vor allem das freie Porphyrin, wir jedoch dessen Tetramethylester untersuchten.

Tabelle 1. Fluorescenzspektren von Oktaäthylporphin in verschiedenen Lösungsmitteln.

Nr.	Lösungsmittel	Bandenmaxima: I		II		III		IV		V		VI	
		mμ	ν	mμ	ν	mμ	ν	mμ	ν	mμ	ν	mμ	ν
1	Aceton	596	16774	622	16073	649	15404	670	14921	689	14510	719	13904
2	Pyridin	597	16746	622	16073	649	15404	671	14899	690	14489	722	13847
3	Diäthyläther	599	16690	623	16034	651	15357	673	14855	692	14447		
4	Chloroform	594	16830	622	16073	650	15380	671	14899	691	14468	722	13847
5	Dioxan	596	16774	622	16073	654	15286	671	14899	690	14489	723	13827
6	Tetrachlorkohlenstoff	602	16607	626	15970	654	15286	676	14789	695	14374		
7	Paraffin	599	16690	625	15996	654	15286	674	14822	693	14426	718	13924
8	Phytol			624	16021	639	15645	664	15056	694	14405		
9	Salzsäure (22 %)	596	16774	622	16073	(640	15621)	655	15263				

Tabelle 2. Fluorescenzspektren fester Porphyrine.

Nr.	Substanz	Bandenmaxima: I		II		III		IV	
		mμ	ν	mμ	ν	mμ	ν	mμ	ν
1	Oktoäthylporphin (rein, fest)			630·5	15856	660	15147	699	14302
2	Oktaäthylporphin adsorbiert an Silikagel	578	17296	596	16774	613	16309	656	15240
3	Ooporphyrin (an grünlich gefärbten Enteneiern, Rouen-Ente)			633	15793	667	14988	706·5	14150
4	Ooporphyrin (an gelblich gefärbten Hühnereierschalen, Plymouth-Rocks)			631	15856	666	15010	707	14140

daß, gleiche Konzentration der wässerigen Salzsäure vorausgesetzt, die entsprechenden Fluorescenzbandenmaxima derselben nahe an gleicher Stelle liegen. Es ergibt sich also das gleiche Bild wie z. B. beim Vergleich der Fluorescenzspektren derselben in Dioxan oder irgendeinem neutralen Medium mit dem Unterschied, daß die Fluorescenzspektren in Dioxan wie in allen organischen Lösungsmitteln „Typ Dhéré I", in wässeriger Salzsäure dagegen „Typ Dhéré II" aufweisen. Die Lage der Fluorescenzbandenmaxima der verschiedenen normalen Porphyrine innerhalb der beiden Fluorescenztypen ist jedoch nur relativ wenig verschieden. Ausgenommen natürlich solche Porphyrine, welche sich durch besondere chromophore Seitengruppen auszeichnen, bei denen dann Verschiebungen der Bandenmaxima eintreten, die wir ja in Dioxanlösung ausführlich beschrieben haben.

Eine Ausnahme macht zunächst nur das Porphin selbst und zwar in wässeriger Salzsäure, welches in diesem sauren Medium ein zweibandiges Fluorescenzspektrum besitzt, also einen anderen Typ, den wir als „Typ Dhéré III" bezeichnen wollen.

Vergleicht man die Fluorescenzspektren erwähnter Porphyrine in wässeriger Salzsäure mit den entsprechenden in Dioxan bzw. Pyridin, so zeigt sich, daß auch bei Mesoporphyrin und Koproporphyrin die drei Fluorescenzbanden relativ nahe mit drei Banden der Fluorescenzspektren in Dioxan bzw. Pyridin zusammenfallen und zwar mit der Vorbande I, Hauptbande II und Bande III. Das Fluorescenzspektrum der normalen Porphyrine wird also ganz allgemein durch Salzbildung nicht besonders tiefgehend beeinflußt. Es fallen lediglich einige Banden im Fluorescenzspektrum fort und die Intensitätsverteilung der Banden wird eine andere.

In Tabelle 1 sind nun die Bandenmaxima in mμ und ν (cm^{-1}) der Fluorescenzspektren des Oktaäthylporphins in mehreren Lösungsmitteln mit verschiedenem Dipolcharakter angegeben und es zeigt sich, daß die Hauptfluorescenzbande in allen angegebenen Lösungsmitteln mit Ausnahme des Diäthyläthers, Tetrachlorkohlenstoffes und Paraffins (Phytol nimmt als Lösungsmittel sowieso eine Sonderstellung ein) an der gleichen Stelle liegen und zwar bei 622 mμ, während die anderen Nebenbandenmaxima mehr oder weniger voneinander hinsichtlich ihrer Lage verschieden sind. Besondere Regelmäßigkeiten in der Verschiebung der Nebenbanden sind zunächst nicht festzustellen, sie werden teilweise nach Rot und teilweise nach Blau

durch den verschiedenen Einfluß des Lösungsmittels verschoben. Besonders verschieden ist die Lage der Bandenmaxima des Fluorescenzspektrums des Oktaäthylporphins in Tetrachlorkohlenstoff. Die Hauptbande (Bande II) liegt hier bei 626 mμ. Sie ist also, wie ebenfalls die Nebenbanden mit Ausnahme der Bande III, gegenüber den entsprechenden Bandenmaxima der Fluorescenzspektren in allen anderen bis jetzt verwendeten Lösungsmitteln am weitesten nach Rot verschoben. In ähnlicher Weise ist dies auch bei dem Fluorescenzspektrum in Paraffin der Fall.

Das Fluorescenzspektrum des Oktaäthylporphins in festem Zustand besitzt vier Banden. Die Vorbande I ist sehr schwach und diffus und konnte bis jetzt nur angenähert bestimmt werden (bei etwa 600 mμ). Gegenüber der Hauptbande des Fluorescenzspektrums in festem Zustand bei 630·5 mμ sind die Hauptbanden der Fluorescenzspektren in allen Lösungsmitteln nach Blau verschoben, auch in solchen Lösungsmitteln, deren Gesamtmoment 0 ist, wie Tetrachlorkohlenstoff und Paraffin. Die Bande III des Fluorescenzspektrums in festem Zustand liegt zwischen den Banden III und IV derselben in verschiedenen Lösungsmitteln und es wäre eine Zuordnung zunächst willkürlich. Bande IV ist jedoch gegenüber der Bande V der Fluorescenzspektren in Lösung wieder nach Rot verschoben, wenn auch nicht im gleichen Maße wie die Hauptbande.

Es zeigt sich also, daß der Einfluß des Lösungsmittels auf die Fluorescenz im Vergleich mit der Fluorescenz in festem Zustand groß ist, in einer Blauverschiebung der Fluorescenzbandenmaxima besteht und daß die Fluorescenzspektren in solchen Lösungsmitteln sich dem in festem Zustand hinsichtlich der Bandenlage nähern, welche ihrem Dipolcharakter nach als wenig oder nicht beeinflussend gelten (Hexan, Paraffin).

Wie wir zeigten[1]), fällt die Hauptfluorescenzbande des Fluorescenzspektrums in festem Zustand mit der Absorptionsbande im Rot, ebenfalls gemessen am festen Präparat, beim Oktaäthylporphin nahe zusammen. Der Einfluß des Lösungsmittels auf die Lichtabsorption im Vergleich zur Absorption der festen Porphyrine und andererseits im Vergleich zu den entsprechenden Fluorescenzspektren wird daher von besonderem Interesse sein. Über diese Verhältnisse, zunächst beim Porphin selbst, werden wir demnächst berichten.

---

1) Stern, A. und Molvig, H., Z. physik. Chem. (A) **175** (1935) 59.

Wir haben ferner Oktaäthylporphin in wässeriger Salzsäure untersucht und können wieder an diesem Beispiel unseren Befund bestätigen, daß bei Salzbildung die Bandenmaxima des Fluorescenzspektrums nahe an gleicher Stelle der Fluorescenzbandenmaxima I, II und III im neutralen Medium liegen, wobei jedoch eine andere Intensitätsverteilung der Bandenmaxima auftritt[1]). Die Fluorescenzspektren des von uns in 22% Salzsäure gemessenen Koproporphyrin-II-tetramethylesters[2]) und des Oktaäthylporphins sind untereinander vollkommen gleich. Die Bandenmaxima liegen an gleicher Stelle.

Von besonderem Interesse war aus eingangs erwähnten Gründen die Untersuchung der Fluorescenz des Oktaäthylporphins in adsorbiertem Zustand. Wir haben zu diesem Zwecke zunächst Oktaäthylporphin an „Silikagel" adsorbiert und zwar in der Weise, daß die Körner des Silikagels mit einer ätherischen Lösung des Oktaäthylporphins geschüttelt, nach einiger Zeit das Silikagel entfernt und auf das Sorgfältigste im Hochvakuum getrocknet wurde. Die Aufnahmen wurden dann in ähnlicher Weise ausgeführt, wie die der festen Porphyrine.

Betrachtet man nun das Fluorescenzspektrum des Oktaäthylporphins im adsorbierten Zustand, so zeigt sich, daß sein Typ zwar noch der Gruppe „Typ Dhéré" I zugehört, es besitzt im ganzen vier Banden, daß aber die Lage der Fluorescenzbanden nahezu vollkommen mit der der Bandenmaxima in salzsaurer Lösung übereinstimmt. Es tritt jedoch eine neue schwache Bande auf und zwar bei 578 mμ, die das Fluorescenzspektrum als dem „Typ Dhéré I" zugehörig erscheinen läßt. Die intensivste Bande ist die bei 596 mμ, welche im salzsauren Fluorescenzspektrum ebenfalls die intensivste ist (596 mμ), Bande II des Spektrums in Salzsäure ist von der Bande III des Spektrums des adsorbierten Körpers um 9 mμ nach Rot verschoben, während Bande IV an gleicher Stelle liegt wie die entsprechende Bande IV des Fluorescenzspektrums des adsorbierten Oktaäthylporphins. Bande III im „salzsauren Spektrum" ist sehr schwach.

Da die Veränderung des Fluorescenzspektrums in wässeriger Salzsäure gegenüber dem in neutralem Medium dadurch hervorgerufen wird, daß Salzbildung an den beiden Stickstoffatomen der

---

[1]) Stern, A. und Molvig, H., Z. physik. Chem. (A) **176** (1936) 218.
[2]) Loc. cit.

Pyrroleninkerne eingetreten ist, das Fluorescenzspektrum des adsorbierten Porphyrins aber nahezu die gleiche Lage der Fluorescenzbandenmaxima aufweist, wie die desselben in saurer Lösung, könnte man schließen, daß hier bei dem Vorgang der Adsorption in erster Linie die Stickstoffatome der Pyrroleninkerne und zwar in ähnlicher Weise beteiligt sind wie bei der Salzbildung. Das Molekül ist in seiner Fluorescenzfähigkeit sonst noch vollkommen ungehemmt. Inwieweit dies bei diesem Adsorbens nun allgemein bei allen Porphyrinen der Fall ist, muß noch entschieden werden. Hinsichtlich der Bedeutung der chromatographischen Analyse für diese Porphyrine und verwandte Körper, die ja in dieser Körperklasse mehrfach angewendet wird, und im Hinblick auf die dabei stattfindenden Vorgänge sind nähere Einblicke von größerem Interesse. Es werden dazu noch Untersuchungen der Fluorescenzspektren ein und desselben Porphyrins an verschiedenen Adsorptionsmitteln erforderlich sein, da sicherlich die Art der Adsorption stark von dem Charakter des Adsorbens abhängt.

Das geht schon aus der Untersuchung des Fluorescenzspektrums des Ooporphyrins (Protoporphyrin) an Hühnereierschalen hervor. Von H. Fischer und F. Kögl[1]) wurde erstmalig festgestellt, daß in den Eierschalen verschiedenartigster Vogelarten in größerer oder kleinerer Menge Ooporphyrin enthalten ist. Dadurch ist auch die Rotfluorescenz dieser Eierschalen bedingt, welche schon früher beobachtet wurde. Von M. Borst und H. Königsdörffer[2]) wurde das Fluorescenzspektrum des Ooporphyrins in Hühnereierschalen visuell gemessen, während die ersten spektrographischen Bestimmungen von Ch. Dhéré[3]) stammen.

Wir haben nun die Eierschalen nochmals auf ihre Fluorescenz untersucht und zwar Enteneierschalen, die sehr schön grünlich gefärbt sind und von der Entenrasse „Rouen-Ente" stammen und solche von Hühnern der „Plymouth-Rocks"-Rasse, welche gelbbraun gefärbt sind. Diese Eier zeichnen sich durch ganz prachtvolle Fluorescenz aus[4]). Die Fluorescenzspektren wurden an der ganzen Schale aufgenommen und sind sehr gut ausgeprägt und gut ausmessbar.

---

[1]) Fischer. H. und Kögl, F., Hoppe-Seylers Z. physiol. Ch. **131** (1923) 241. [2]) Borst, M. und Königsdörffer, H., Untersuchungen über Porphyrie. Leipzig 1929. S. 264. [3]) Dhéré, Ch., C. R. Sci. Soc. Biol. **112** (1933) 1595. [4]) Diese Eierschalen der „Plymouth-Rocks" und Orpington-Hühner wurden von H. Fischer und F. Kögl (loc. cit., S. 260) untersucht.

Das Spektrum besteht aus drei Banden, eine davon im Ultrarot. Die Lage der Fluorescenzbandenmaxima der beiden Spektren ist nahezu gleich (Tabelle 2). Die Lage der von uns bestimmten Fluorescenzbandenmaxima im Sichtbaren stimmt gut mit der der beiden Fluorescenzbandenmaxima, die M. BORST und H. KÖNIGSDÖRFFER visuell bestimmten (631 mμ und 668·5 mμ), überein. Diese gute Übereinstimmung der Fluorescenzspektren, aufgenommen an Hühnereiern und Enteneiern, zeigt hier ebenfalls, daß es sich um das gleiche Porphyrin in den Schalen handelt, eben um Ooporphyrin.

Betrachtet man nun das Fluorescenzspektrum des Protoporphyrins an Eierschalen, so zeigt sich, daß es „Typ DHÉRÉ I" besitzt, es fehlt jedoch die Vorbande I. Vergleicht man das Fluorescenzspektrum weiter mit dem des Protophorphyrins in Dioxan[1]), so zeigt sich, daß die Fluorescenzbandenmaxima nahe an der gleichen Stelle liegen. Die Vorbande I fehlt, die Hauptbande II ist um etwa 1 mμ nach Blau, Bande III um etwa 2 mμ nach Rot und Bande IV um etwa 3 mμ nach Blau gegenüber den entsprechenden Banden des Fluorescenzspektrums in Eierschalen verschoben.

Das Fluorescenzspektrum des festen nicht adsorbierten Protoporphyrins liegt viel weiter nach Rot, wie das an der Eierschale adsorbierte und es ergibt sich aus der guten Übereinstimmung der Fluorescenzspektren in Eierschale und Dioxanlösung, daß das Protoporphyrin in den Eierschalen nur in molekularer fester Lösung vorliegt und nicht wie Oktaäthylporphin an Silikagel durch die Stickstoffatome in besonderer Form gebunden ist, wodurch dort ein dem „salzsauren Typ" ähnliches Fluorescenzspektrum hervorgerufen wurde. Mit dem Fluorescenzspektrum des Protoporphyrins in wässeriger Salzsäure hat das Fluorescenzspektrum an Eierschalen keinerlei Ähnlichkeit. Für die Annahme, dass das Protoporphyrin in Eierschalen in molekular gelöstem Zustand vorliegt, spricht auch das Fluorescenzspektrum des Oktaäthylporphins in fester Lösung. Wir haben erstmalig schon früher das Fluorescenzspektrum desselben bei tieferer Temperatur untersucht (etwa –40°) und zwar in Dioxanlösung[2]) und festgestellt, daß die Hauptbande sich dabei nur sehr gering nach Blau verlagert (etwa 2 mμ).

Es zeigt sich also, daß bei der Adsorption von Porphyrinen an verschiedene Adsorptionsmittel zunächst zwei Arten von Fluorescenz-

[1]) STERN, A. und MOLVIG, H., Z. physik. Chem. (A) **175** (1935) 175, Tabelle 1, Nr. 13 bzw. 14. [2]) Loc. cit., S. 60.

spektren auftreten können. Einmal ein solches, welches denen in wässeriger Salzsäure gleicht, dann ein den in neutralen Medien ähnliches, je nach dem Zustand, in welchem das betreffende Porphyrin gebunden ist.

Es scheint demnach auf Grund der Fluorescenzspektren adsorbierter Porphyrine möglich zu sein, auf den Zustand und die Art, wie diese am Adsorbens gebunden vorliegen, schließen zu können, was durch weitere Versuche noch erhärtet werden muß. Für die Chromatographie der Porphyrine werden diese Tatsachen ebenfalls bedeutungsvoll sein, da die Art der Bindung am Adsorbens entscheidend ist für die Brauchbarkeit desselben und es wird sich zeigen, ob solche Adsorptionsmittel, an denen die Porphyrine ein „saures" Fluorescenzspektrum zeigen, sich als geeigneter erweisen als jene, an denen diese nur in „molekularer Form" gebunden sind.

Ausführung der Messungen.

Oktaäthylporphin wurde in den in der Tabelle 1 angegebenen Lösungsmitteln stets in gleicher Konzentration untersucht (1:50000)[1]. Die Fluorescenzstärke ist bei gleicher Konzentration sehr stark vom Lösungsmittel abhängig. Nicht so ausgeprägt ist die Fluorescenz in Chloroform. Dies zeigt sich vor allem im Ultrarot, so daß in der Tabelle 1 bei den Spektren in Diäthyläther, Tetrachlorkohlenstoff und Phytol die Bande im Ultrarot zunächst nicht angegeben werden konnte. Am stärksten und schönsten ist die Fluorescenz in flüssigem Paraffin.

Die Schärfe der Fluorescenzbanden scheint ebenfalls stark vom Lösungsmittel abzuhängen. Die Fluorescenzbanden sind in Chloroform und Tetrachlorkohlenstoff am schlechtesten ausgeprägt, während diese in flüssigem Paraffin von ganz auffallender Schärfe, ähnlich der von Spektrallinien sind, so daß diese hier ganz besonders exakt ausgemessen werden können. Besonders bemerkenswert ist die Fluorescenz in Phytol. Diese ist relativ nicht so stark wie in anderen Lösungsmitteln, stärker jedoch wie in Chloroform und Tetrachlorkohlenstoff. Bereits nach 5 Minuten wird die Fluorescenz jedoch merklich schwächer. Es tritt eine ganz auffallende Hemmung der Fluorescenz ein.

[1]) Ausgenommen in Diäthyläther, in dem die Konzentration aus Löslichkeitsgründen 1:500000 betrug.

Zur Untersuchung wurden nur reinste Lösungsmittel verwendet (Firma Merck). Das Paraffin war flüssiges Paraffin. Die Spaltbreite des Mikrospektrographen war die gleiche wie bei allen unseren Messungen, ebenso die erregenden Frequenzen[1]). Zur Aufnahme im Sichtbaren wurden die Platten „Perutz Peromnia", zur Aufnahme im Ultrarot Agfa Infrarotplatten „710 Rapid" verwendet[2]). Die Ausmessung der Fluorescenzspektrogramme erfolgte auf bekannte Weise mit einem Komparator.

Herrn Dr. H. Molvig sind wir für wertvolle Hilfeleistung bei den Messungen zu Dank verpflichtet.

[1]) Z. physik. Chem. (A) **175** (1935) 40. [2]) Bezüglich der Platten und der erregenden Lichtquellen für Messungen der Spektren im nahen Ultrarot verweisen wir auf die neue Arbeit von Dhéré, Ch. und Biermacher, O., C. R. Sci. Soc. Biol. **120** (1935) 1162. Siehe auch Eggert, J., Veröff. Agfa, Bd. IV. Leipzig 1935.

München, Organisch-chemisches Institut der Technischen Hochschule.

Die Anwendung der Molekularrefraktion zur Bestimmung der Konstitution und der Konfiguration in der Zuckerchemie.

(1. Mitteilung.)

Von

C. N. Riiber.

(Aus dem Institut für organische Chemie der Technischen Hochschule zu Drontheim.)

(Eingegangen am 7. 5. 36.)

Durch Untersuchung von sechs Methylosiden und den entsprechenden Zuckermodifikationen in wässeriger Lösung wurde festgestellt, daß die Differenz zwischen der Molekularrefraktion eines Methylosids und der entsprechenden Zuckermodifikation als konstant betrachtet werden kann, indem diese Differenz für *D*-Licht betrug: $\Delta R_G = 7{\cdot}50 \pm 0{\cdot}02$ nach der *n*-Formel, oder $\Delta R_L = 4{\cdot}61 \pm 0{\cdot}02$ nach der n^2-Formel. Wenn also die Molekularrefraktion eines Methylosids bekannt ist, kann man die Molekularrefraktion derjenigen Zuckermodifikation genau berechnen, die dieselbe Konstitution und Konfiguration besitzt.

Für Konstitutionsbestimmungen in der Zuckerreihe kann die Bestimmung der Molekularrefraktion als wertvolles Hilfsmittel herangezogen werden, wenn die Differenz zwischen der Molekularrefraktion eines Methylosids und diejenige des entsprechenden Zuckers bei den verschiedenen Zuckerarten denselben Zahlenwert besitzt.

Ein Methylosid entsteht aus einer Zuckerart durch Methylieren, wodurch eine Hydroxylgruppe bei *C* 1 in Methoxyl übergeführt wird, z. B.:

α-Arabinose		α-Methylarabinosid
O (Ringbrücke)		*O* (Ringbrücke)
H—C—OH	1	*H—C—O·CH₃*
H—C—OH	2	*H—C—OH*
HO—C—H	3	*HO—C—H*
HO—C—H	4	*HO—C—H*
H—C—H	5	*H—C—H*

α-Arabinose. α-Methylarabinosid.

Ist nämlich diese Differenz konstant, so kann man aus der Molekularrefraktion eines Methylosids mit Sicherheit die Molekularrefraktion der entsprechenden freien Zuckerart berechnen. Da nun zwei verschiedene Zuckerarten oder Zuckermodifikationen nie dieselbe

Molekularrefraktion besitzen, so kann man sicher diejenige Zuckerart oder -modifikation hervorheben, die dieselbe Konstitution und Konfiguration wie das untersuchte Methylosid besitzt.

Dieses Verfahren hat einen besonderen Wert für das Feststellen des Ringsystems einer Zuckerart. Denn der Ring läßt sich nicht durch chemische Reaktionen mit einer freien Zuckerart feststellen, weil ein freier reduzierender Zucker in gelöstem Zustande mutarotiert, indem er teilweise in andere Modifikationen mit anderen Ringen und anderer Konfiguration übergeht. Dieses ist aber bei den Methylosiden nicht der Fall. W. N. Haworth hat bekanntlich für viele Methyloside das Ringsystem durch chemische Umsetzungen festgestellt. Mittels der Molekularrefraktion läßt sich mit Sicherheit feststellen, welche Zuckermodifikation denselben Ring besitzt wie diese Methyloside.

Meine Mitarbeiter und ich haben nun die Molekularrefraktion von sechs Methylosiden nebst den entsprechenden sechs Zuckerarten bestimmt, indem wässerige Lösungen von der Konzentration $c = 10$ g/dl bei 20° C mit D-Licht untersucht wurden[1]).

Wie die umstehende Tabelle zeigt, beträgt

$$\Delta R_G = 7{\cdot}50 \pm 0{\cdot}02 \qquad \text{und} \qquad \Delta R_L = 4{\cdot}61 \pm 0{\cdot}02.$$

Diese Differenz kann als konstant betrachtet werden, da die Abweichungen von dem Mittelwert innerhalb der Versuchsfehler liegen.

Die Differenz ist übrigens von der Konzentration und der Temperatur der Lösungen fast unabhängig.

Es ist bemerkenswert, daß die gefundene Differenz für wässerige Lösungen der Zuckerarten $\Delta R_L = 4{\cdot}61$ fast denselben Wert hat, wie F. Eisenlohr[2]) für homogene Flüssigkeiten gefunden hat, nämlich 4·618. Dagegen ist die gefundene Differenz $\Delta R_G = 7{\cdot}50$ etwas niedriger, als diejenige für homogene Flüssigkeiten, nämlich 7·64.

In der Tabelle ist auch die Differenz zwischen den Molekularrotationen $\Delta[M]_D^{20}$ angeführt. Während ΔR_G und ΔR_L einen konstanten Wert, nämlich $+7{\cdot}50$ bzw. $+4{\cdot}61$ besitzen, ist $\Delta[M]$ bald positiv bald negativ und schwankt im Zahlenwert zwischen 98° und 116°.

1) Betreffs der Versuchsmethodik vgl. Riiber, C. N., Tidskr. Kjemi Bergv. 1932, 227. 2) Eisenlohr, F., Spektrochemie organischer Verbindungen. Stuttgart 1912. S. 48.

Methyloside und Zuckerarten in wässeriger Lösung von der Konzentration $c = 10$ g/dl gaben bei 20·0° C folgende Konstanten:

	R_G	ΔR_G	R_L	ΔR_L	$[M]$	$\Delta [M]$	V_m	ΔV_m
α-Methylglucosid [2]) — α-Glucose [1])	70·17 — 62·68 =	+ 7·49	41·80 — 37·18 =	+ 4·62	+ 308·4° — 204° =	+ 104°	132·61 — 111·23 =	**+ 21·38**
β-Methylglucosid [2]) — β-Glucose [1])	70·55 — 63·07 =	+ 7·48	42·02 — 37·41 =	+ 4·61	— 66·4° — 34·8° =	— 101°	133·26 — 111·65 =	**+ 21·61**
α-Methylgalaktosid [4]) — α-Galaktose [3])	69·83 — 62·35 =	+ 7·48	41·57 — 36·97 =	+ 4·60	+ 381·6° — 280° =	+ 102°	130·66 — 109·70 =	**+ 20·96**
β-Methylgalaktosid [4]) — β-Galaktose [4])	70·20 — 62·69 =	+ 7·51	41·78 — 37·15 =	+ 4·63	0° — 97·6° =	— 98°	130·88 — 109·41 =	**+ 21·47**
α-Methylmannosid [8]) — α-Mannose [5])	69·89 — 62·39 =	+ 7·50	41·64 — 37·05 =	+ 4·59	+ 154·7° — 53·9° =	+ 101°	132·28 — 112·06 =	**+ 20·22**
β-Methylmannosid [7]) — β-Mannose [5])	? — 62·76 =	?	? — 37·19 =	?	— 132° + 29·4° =	— 103°	? — 109·16 =	?
α-Methylarabinosid [6]) — α-Arabinose [6])	59·25 — 51·75 =	+ 7·50	35·32 — 30·72 =	+ 4·60	+ 404·4° — 288° =	+ 116°	113·47 — 92·71 =	**+ 20·76**

Diese eigentümliche Gesetzmäßigkeit ist erst von C. S. Hudson gefunden, aus dessen Superpositionsregel sie hervorgeht. Theoretisch hat K. Freudenberg [9]) diese Differenz erklärt durch seinen Verschiebungssatz. Angewandt auf den vorliegenden Fall kann dieser Satz so ausgedrückt werden, daß, wenn $\Delta [M]$ positiv ausfällt, in der Projektionsformel die Hydroxylgruppe rechts von C 1 liegt, dagegen links, wenn $\Delta [M]$ einen negativen Wert hat.

Was das molekulare

---

[1]) Riiber, C. N., Ber. dtsch. chem. Ges. **57** (1924) 1599. [2]) Riiber, C. N., Ber. dtsch. chem. Ges. **57** (1924) 1797. [3]) Riiber, C. N. und Sørensen, N. A., Det Kgl. norske Videnskabers Selskabs Skrifter 1935, Nr. 22. [4]) Riiber, C. N., Mimaas, J. u. Tambs Lyche, R., J. chem. Soc. London **1929**, 2183. [5]) Riiber, C. N. u. Mimaas, J., Ber. dtsch. chem. Ges. **60** (1927) 2402. [6]) Riiber, C. N. und Sørensen, N. A., Det Kgl. norske Videnskabers Selskabs Skrifter 1933, Nr. 7. [7]) Bott, G. H., Haworth, W. N. und Hirst, S. L., J. chem. Soc. London **1930**, 2656. [8]) Siehe den nachfolgenden experimentellen Teil. [9]) Freudenberg, K., Ber. dtsch. chem. Ges. **66** (1933) 177.

Lösungsvolumen[1]) betrifft, so sieht man aus der Tabelle, daß die Differenz keinen konstanten Wert besitzt, indem sie in den untersuchten Fällen von 20·22 bis 21·61 schwankt. Das molekulare Lösungsvolumen ist offenbar von der Konstitution und der Konfiguration des ganzen Moleküls ziemlich stark abhängig. Auch ändert es sich in der Weise, daß es mit steigender Konzentration und Temperatur zunimmt.

Wie man aus diesen Betrachtungen ersehen wird, kann man allein aus der Größe R_G bzw. R_L eines Methylosids mit großer Genauigkeit die entsprechenden Konstanten der freien Zuckerart berechnen. Die Molekularrotation läßt sich dagegen nur zweideutig voraussagen, wenn nicht andere Tatsachen vorliegen, die eine eindeutige Entscheidung bringen können. Das molekulare Lösungsvolumen läßt sich dagegen nicht mit brauchbarer Genauigkeit berechnen. Ein Beispiel bietet das β-Methylarabinosid, dessen Konstanten sind:

$$R_G = 59{\cdot}62,\quad R_L = 35{\cdot}53,\quad [M]_D^{20} = +28{\cdot}9^\circ.$$

Die freie β-Arabinose, die noch nicht in kristallisiertem Zustande isoliert ist, soll folgende Konstanten haben: $R_G = 52{\cdot}12$, $R_L = 30{\cdot}92$, $[M]_D^{20}$ entweder $\approx +129^\circ$ oder $\approx -71^\circ$, was einem spezifischen Drehungsvermögen von etwa $+81^\circ$ oder -47 entspricht.

Experimentelles. α-Methylmannosid wurde nach E. Fischer[2]) dargestellt, dreimal aus Alkohol umkristallisiert und 1 Woche im Vakuumexsiccator über Chlorcalcium bis Gewichtskonstanz getrocknet. 7·00592 g dieser Substanz wurden in 67 ml reinen Wassers gelöst, die Lösung in Vakuumexsiccator über Chlorcalcium bis 62 ml eingedunstet und wieder 5 ml Wasser zugesetzt. Die erhaltene Lösung wog 69·94624 g (alle Wägungen sind auf Vakuum reduziert). Der Prozentgehalt betrug also $p = 10{\cdot}01615$ g/100 g.

Diese Lösung wurde in Sprengels Pyknometer untersucht. Gefunden wurde d_4^{20} (vak) = 1·031206.

Aus diesen Zahlen berechnet sich die Konzentration:

$$c = p \cdot d = 10{\cdot}32872 \text{ g/dl}.$$

Aus dem spez. Gewicht und der Konzentration berechnet sich das molekulare Lösungsvolumen zu 132·376 ml nach der Formel (Traube, loc. cit.):

$$V_m = \frac{m+l}{d} - \frac{l}{\delta}.$$

Die Lösung wurde untersucht in einem Hallwachsschen Prisma von C. Zeiss, das auf einem Präzisionsspektrometer von Hilger montiert war, welcher eine

[1]) Traube, J., Über den Raum der Atome. Stuttgart 1899. [2]) Fischer, E., Ber. dtsch. chem. Ges. 28 (1895) 1429.

Ablesegenauigkeit von einer Bogensekunde hat. Mit *D*-Licht bei 20° C wurde gefunden

$$n_D^{20} = 1{\cdot}3467397.$$

Hieraus berechnet sich:

$$R_G = \mathbf{69{\cdot}903}, \quad R_L = \mathbf{41{\cdot}641}.$$

Die Lösung wurde nun mit Wasser verdünnt, indem zu 25·84896 g Lösung so viel Wasser zugesetzt wurde, daß die verdünnte Lösung 50·88072 g wog.

Der Prozentgehalt war also

$$p = \frac{10{\cdot}01615 \cdot 25{\cdot}84896}{50{\cdot}88072} = 5{\cdot}08851 \text{ g/100 g}.$$

Das spez. Gewicht der Lösung war $d_4^{20} = 1{\cdot}014730$. Die Konzentration $p \cdot d$ ist also $c = 5{\cdot}16346$ g/dl. Mit dem Hallwachsschen Prisma wurde gefunden

$$n = 1{\cdot}3398737.$$

Aus diesen Zahlen findet man:

$$V_m = \mathbf{132{\cdot}324} \text{ ml}, \quad R_G = \mathbf{69{\cdot}905}, \quad R_L = \mathbf{41{\cdot}674}.$$

Wie man sieht, bewirkt die Verdünnung keine Änderung der Molekularrefraktion, dagegen wird das molare Lösungsvolumen ein wenig kleiner.

Die ursprüngliche unverdünnte Lösung wurde auch bei 17·5° C und 22·5° C untersucht.

Bei 17·5° wurde gefunden:

$$d_4^{17\cdot5} = 1{\cdot}031827, \quad c = 10{\cdot}33493, \quad n = 1{\cdot}3470104.$$

Hieraus

$$V_m = \mathbf{132{\cdot}089} \text{ ml}, \quad R_G = \mathbf{69{\cdot}909}, \quad R_L = \mathbf{41{\cdot}636}$$

bei 22·5° C

$$d_4^{22\cdot5} = 1{\cdot}030524, \quad c = 10{\cdot}32188, \quad n = 1{\cdot}3464578.$$

Hieraus

$$V_m = \mathbf{132{\cdot}660} \text{ ml}, \quad R_G = \mathbf{69{\cdot}906}, \quad R_L = \mathbf{41{\cdot}651}.$$

Man findet also bei 17·5°, 20·0° und 22·5° C dieselbe Molekularrefraktion. Dagegen steigt das molekulare Lösungsvolumen mit zunehmender Temperatur.

Eine andere Lösung von der Konzentration $c = 10{\cdot}00973$ wurde zur Bestimmung der Molekularrotation angewandt. In einem von Schmidt & Haensch angefertigtem Präzisionspolarimeter wurde in einem Rohr von 600 mm Länge bei 20·0° C mit *D*-Licht gefunden

$$\alpha = +47{\cdot}871°.$$

Das spezifische Drehungsvermögen ist also

$$[\alpha]_D^{20} = \frac{+47{\cdot}871° \cdot 100}{6 \cdot 10{\cdot}00973} = +\mathbf{79{\cdot}71}°$$

und die Molekularrotation

$$[M]_D^{20} = +79{\cdot}71° \cdot 194{\cdot}112 \cdot 0{\cdot}01 = +\mathbf{154{\cdot}73}°.$$

Über die Loslösung von Protonen und Deuteronen aus organischen Molekülen bei allgemeiner Basenkatalyse, untersucht an Hand der Bromierung des Nitromethans.

Von

O. Reitz.

(Mit 2 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 14. 5. 36.)

Die Bromierungsgeschwindigkeiten von Nitromethan in leichtem und schwerem Wasser und von Trideuterio-Nitromethan in leichtem und schwerem Wasser werden miteinander verglichen, und zwar sowohl in reinem Wasser als auch bei Gegenwart von Acetat- und Chloracetationen, durch welche die Reaktion katalysiert wird. Die Bromierung des Trideuterio-Nitromethans — für dessen Darstellung ein Weg angegeben wird — verläuft in diesen Lösungen vier- bis siebenmal langsamer als die Bromierung von gewöhnlichem Nitromethan unter sonst gleichen Bedingungen, d. h. die Isomerisation, welche für den Prozeß geschwindigkeitsbestimmend ist, erfolgt bei der Deuteriumverbindung um soviel langsamer. In den Aktivierungsenergien konnte zwischen den Reaktionen mit leichtem und schwerem Nitromethan kein deutlicher Unterschied nachgewiesen werden.

Der Lösungsmitteleffekt, den man beobachtet, wenn man dasselbe — *H*- oder *D*-haltige — Nitromethan wechselweise in leichtem und schwerem Wasser bromiert, ist wesentlich kleiner als der Unterschied in den Reaktionsgeschwindigkeiten zwischen *D*- und *H*-Verbindung und besteht nur in einer Herabsetzung der Geschwindigkeit in schwerem Wasser um etwa 20%.

Es wird ferner die Bromierungsgeschwindigkeit bei variablem *D*-Gehalt des Nitromethans untersucht; der Zusammenhang zwischen diesen beiden Größen weicht stark von der Linearität ab und zwar in dem Sinne, daß die Geschwindigkeit bei höheren *D*-Gehalten langsamer abnimmt.

Eine rohe Messung des Austauschgleichgewichtes Nitromethan—Wasser ergibt für die *D*-Verteilung zwischen diesen beiden Molekülen eine kleine Bevorzugung des Wassers, wie sie auch schon bei anderen organischen Verbindungen gefunden wurde.

Das schwere Wasser, das sich schon auf vielen Gebieten als wertvolles Hilfsmittel für die Forschung erwiesen hat, eröffnet auch dem Studium der „Reaktionen in Lösung" neue Wege. Dies gilt besonders im Gebiete der Säuren- und Basenkatalyse, in dem das Wasser nicht nur die passive Rolle des Mediums spielt, sondern in Form seiner Ionen und, bei allgemeiner Säuren- und Basenkatalyse, auch in Form der undissoziierten Moleküle aktiv in den Reaktionsmechanismus einzugreifen vermag. Unter solchen Gesichtspunkten sind bisher die

Mutarotation der Glucose[1]), die Rohrzuckerinversion[2]), der Nitramidzerfall[3]) sowie Esterverseifungen[4]) in schwerem Wasser untersucht worden und die vorliegende Arbeit soll einen weiteren Beitrag zu diesem Thema liefern.

Die Bromierung des Nitromethans ist eine Reaktion, welche allgemeine Basenkatalyse zeigt[5]), d. h. sie wird nicht nur durch OH^--Ionen, sondern durch sämtliche Basen in dem von Brønsted erweiterten Sinne[6]), also durch alle Protonenakzeptoren katalysiert. Solche Protonenakzeptoren sind die Anionen schwacher Säuren, Acetationen, Chloracetationen usw., aber auch die Wassermoleküle selbst, wobei die genannten Anionen durch Aufnahme von Protonen in die undissoziierten Säuremoleküle, die Wassermoleküle in H_3O^+-Ionen übergehen. Der wesentliche Vorgang bei solchen Reaktionen mit allgemeiner Basenkatalyse ist der Übergang eines Protons vom Reaktionspartner zum Katalysator, die Protolyse[7]), durch welche die eigentliche Reaktion, die in einer Isomerisation oder einer Hydrolyse bestehen kann, erst ermöglicht und eingeleitet wird.

Die vorher erwähnte Bedeutung des schweren Wassers läßt sich an dem Beispiel einer solchen Protolyse, etwa dem Übergang eines Protons aus einem Molekül X an ein Wassermolekül, gut veranschaulichen. Je nach Wahl der Bedingungen werden nämlich an Stelle dieser Reaktion auch drei andere treten können: Der Übergang eines Protons an ein D_2O-Molekül bzw. die Übergänge eines Deuterons an H_2O und an D_2O. Gerade die Bromierung des Nitromethans gestattet nun, solche Elementarreaktionen zu studieren. Da das Brommolekül nur die Aci-Form des Nitromethans angreifen kann, indem es sich primär an deren Doppelbindung anlagert, mißt man bei der Bro-

[1]) Moelwyn-Hughes, E. A., Klar, R. und Bonhoeffer, K. F., Z. physik. Chem. (A) **169** (1934) 113. Pacsu, E., J. Amer. chem. Soc. **55** (1933) 5056 und **56** (1934) 745. Wynne-Jones, W. F. K., J. chem. Physics **2** (1934) 381. Hamill, W. H. und La Mer, V. K., J. chem. Physics **2** (1934) 891 und **4** (1936) 144. [2]) Moelwyn-Hughes, E. A. und Bonhoeffer, K. F., Naturwiss. **22** (1934) 174. Moelwyn-Hughes, E. A., Z. physik. Chem. (B) **26** (1934) 272. Gross, P., Suess, H. und Steiner, H., Naturwiss. **22** (1934) 662. [3]) La Mer, V. K. und Greenspan, I., angekündigt durch Hamill, W. H. und La Mer, V. K., J. chem. Physics **4** (1936) 294. [4]) Schwarz, K., Akad. Anzeiger, 26. April 1934, Wien. Kailan, A. und Horny, H., Ber. dtsch. chem. Ges. **69** (1936) 437. [5]) Pedersen, K. J., Dansk Vidensk. Selsk., mat.-fysiske Medd. **12** (1932) 1. [6]) Brønsted, J. N., Rec. Trav. chim. Pays-Bas **42** (1923) 718 und J. physic. Chem. **30** (1926) 777. [7]) Brønsted, J. N., Z. angew. Ch. **43** (1930) 229.

mierung lediglich die Geschwindigkeit der Umlagerung $CH_3NO_2 \rightarrow CH_2 = NO_2H$, wie daraus hervorgeht, daß die Bromierungsgeschwindigkeit nicht von der Bromkonzentration abhängt und daß die Chlorierung ebenso schnell verläuft[1]). Der Mechanismus dieser reversiblen Umlagerung besteht nach K. J. PEDERSEN[2]) in der Ablösung eines Protons aus dem Nitromethanmolekül und in einer anschließenden Verschiebung der dadurch erzeugten negativen Ladung des Moleküls vom Kohlenstoff über den Stickstoff zum Sauerstoff, also einer unmeßbar schnell verlaufenden Verschiebung eines Valenzelektrons. Das so gebildete Ion bleibt in alkalischer Lösung als solches bestehen, und kann in saurer Lösung durch Anlagerung eines anderen Protons in das neutrale isomere Nitromethanmolekül übergeführt werden. Schematisch läßt sich der Vorgang folgendermaßen darstellen:

$$CH_3NO_2 + B \rightleftarrows CH_2^-NO_2 + BH^+ \rightleftarrows CH_2 = NO_2^- + BH^+ \rightleftarrows CH_2 = NO_2H + B.$$

Er ist also der basischen Enolisierung etwa des Acetons vollkommen analog und stellt wie diese einen Fall der sogenannten prototropen Isomerisation[3]) dar. Das letzte rechts stehende Gleichgewicht braucht bei allen späteren Überlegungen nicht berücksichtigt zu werden, da sich aus dem Vergleich der Stärke der beiden Säuren $CH_2 = NO_2H$ und CH_3NO_2 ergibt, daß sich dieses Gleichgewicht viel schneller als das linke einstellen wird, und da Brom sich sowohl an das Ion wie an das undissoziierte Molekül $CH_2 = NO_2H$ anlagert. Diese Anlagerung muß praktisch momentan erfolgen, da die Bromierung monomolekular in bezug auf das Nitromethan verläuft. Der wesentliche, d. h. geschwindigkeitsbestimmende Vorgang bei ihr ist also tatsächlich ein einfacher Prozeß, eine „Urreaktion[4])", die Loslösung eines Protons aus einer CH-Bindung und sein Übergang an den im Einzelfalle verwendeten Katalysator, da in Lösung keine freien Protonen existieren. Durch Verwendung von Trideuterio-Nitromethan zur Bromierung läßt sich die Loslösung des Protons mit der eines Deuterons, also die schon bekannte Protolyse mit der neu hinzukommenden „Deuterolyse" vergleichen. Die Anwendung von Katalysatoren wie Acetationen gestattet den reinen Lösungsmitteleffekt des schweren Wassers auf die Proto- bzw. Deuterolyse zu beobachten, da hierbei die gleiche Reaktion, der Übergang des Protons oder Deuterons an

[1]) JUNELL, R., Z. physik. Chem. (A) **141** (1929) 71. [2]) PEDERSEN, K. J., Dansk Vidensk. Selsk., mat.-fysiske Medd. **12** (1932) 1. [3]) LOWRY, T. M., Chem. Rev. **4** (1927) 231. [4]) SKRABAL, A., Z. Elektrochem. **42** (1936) 228.

das gleiche Ion, sowohl in leichtem als auch in schwerem Wasser gemessen werden kann.

Es sei hier noch kurz auf den weiteren Verlauf der Bromierung hingewiesen, soweit er für die Auswertung der Versuche bedeutsam ist:

$$CH_2BrN\begin{smallmatrix} \diagup O \\ \diagdown OH \\ \diagdown Br \end{smallmatrix} \longrightarrow CH_2BrNO_2 + HBr.$$

Das Monobrom-nitromethan kann in genau entsprechender Weise nochmals mit Brom reagieren:

$$CH_2BrNO_2 + Br_2 = CHBr_2NO_2 + HBr$$

und schließlich:

$$CHBr_2NO_2 + Br_2 = CBr_3NO_2 + HBr.$$

Jede folgende Bromierungsstufe verläuft ein bis zwei Zehnerpotenzen schneller als die vorhergehende[1]), so daß sie sich auf die Reaktionsgeschwindigkeit der Bruttoreaktion nicht auswirken kann. In der Bruttoreaktion selbst, in der so nur die allererste Reaktionsstufe geschwindigkeitsbestimmend ist, verschwinden pro Mol Nitromethan sechs Äquivalente Brom, und mit Hilfe dieses Zusammenhanges ergibt sich aus dem Bromverbrauch die Menge des umgelagerten Nitromethans.

Experimentelles.

Messung der Bromierungsgeschwindigkeit.

Die Abnahme der Bromkonzentration in den Reaktionslösungen wurde aus der Änderung der Lichtabsorption der Lösungen bestimmt, welche mit Hilfe eines König-Martensschen Spektralphotometers während der Reaktion fortlaufend verfolgt werden konnte. Als Reaktionsgefäß diente eine zylindrische Mikroküvette aus Jenaer Geräteglas mit aufgeschmolzenen planparallelen Endflächen. Die Schichtdicke der absorbierenden Flüssigkeit in dieser Küvette betrug 10 mm, der kreisförmige Querschnitt hatte einen Durchmesser von 7 mm und gestattete nach Justierung der Küvette gerade noch ein völliges Ausleuchten des Gesichtsfeldes im Photometer. Die Küvette war mit einem längeren Füllansatz versehen, der mit einer Schliffkappe verschlossen wurde. Auf diese Weise konnten, wie Kontrollversuche zeigten, Bromverluste durch Verdampfen aus der Lösung auch bei den Versuchen, die bei 70° C ausgeführt wurden,

[1]) Junell, R., Z. physikal. Chem. (A) 141 (1929) 71.

vermieden werden. Der Inhalt der Küvette betrug etwa 0·6 cm³. In den Strahlengang des Photometers war ein Trog mit planen Glasfenstern eingeschaltet, durch den Wasser aus einem Thermostaten in schnellem Strom hindurchzirkulierte. Die Küvette wurde in diesen Trog eingetaucht und so die Temperatur während der Reaktion auf ±0·03° konstant gehalten. Etwas abweichend hiervon war die Ausführung der Bromierungsversuche in reinem Wasser, die wegen der viel kleineren Geschwindigkeit bei 70° C vorgenommen wurden. Hierbei war der Thermostat von dem Photometer vollständig getrennt. Nach Bestimmung der Bromabsorption wurde die Küvette in den Thermostaten gebracht, nach einer bestimmten Zeit wieder herausgenommen, schnell abgekühlt und die Absorption erneut gemessen.

In den zweiten Strahlengang des Photometers, der zum Helligkeitsvergleich dient, wurde (außer dem wasserdurchspülten Glastrog) kein absorbierendes Medium eingeschaltet. Das Spektralphotometer war ein für allemal auf eine bestimmte Spaltbreite und einen bestimmten Spektralbezirk — im langwelligen Grün — eingestellt und mit wässerigen Bromlösungen bekannter Normalität geeicht. $\Delta\alpha$ sei der Winkel, um den man den Analysator des Photometers drehen muß, damit nach Einschalten der absorbierenden Flüssigkeit die beiden Hälften des Gesichtsfeldes wieder auf gleiche Helligkeit gebracht werden, dann ist der Zusammenhang zwischen der Konzentration des absorbierenden Stoffes und dem Drehwinkel (bei konstanter Dicke der Absorptionsschicht) gegeben durch

$$c = \text{const} \cdot \log \operatorname{tg} (45^\circ - \Delta\alpha).$$

Einem Bromgehalt von 0·025 norm. entsprach eine Drehung $\Delta\alpha$ von 6·5° bis 6·6° und ein Wert $-\log \operatorname{tg} (45^\circ - \Delta\alpha) = 0{\cdot}100$, also const $= 0{\cdot}250$. Der Bromgehalt der Eichlösung war durch Titration mit arseniger Säure ermittelt; kleine Fehler in der Eichung (durch Umfüllen der Bromlösung usw.) würden sich in gleicher Weise als Faktor in allen gemessenen Geschwindigkeiten auswirken, also die aus ihrem Vergleich und der Temperaturabhängigkeit gezogenen Folgerungen in keiner Weise beeinflussen; die Absolutwerte der Geschwindigkeiten in leichtem Wasser stimmen aber, soweit schon Messungen anderer Autoren vorlagen (siehe unten), befriedigend mit diesen überein. Die geringe Zunahme der Absorption mit der Temperatur, die sich zeigte — etwa 0·15%/Grad —, wurde bei denjenigen Versuchen berücksichtigt, die bei einer anderen Temperatur als 25° C ausgeführt wurden.

Die Genauigkeit der Versuche war durch folgende drei Umstände bestimmt: 1. Das Flüssigkeitsvolumen sollte wegen der Verwendung von schwerem Wasser klein gehalten werden, hierdurch war die Dicke der absorbierenden Schicht begrenzt. — 2. Die Ablesegenauigkeit des Drehwinkels betrug im günstigsten Falle, bei gut ausgeruhtem Auge, 0·1°. — 3. Nach Aufnahme von 0·035 bis 0·040 norm. Brom setzt, wie auch schon JUNELL bei seinen Versuchen gelegentlich beobachtete[1]), ziemlich plötzlich eine Trübung der Flüssigkeit ein und verhindert die weitere Messung der Absorption. Diese Trübung beruht auf der Entstehung irgendeines schwerlöslichen Produktes und verschwindet bei vollständiger Bromierung des Nitromethans wieder. Bei der Bromierung des Trideuterio-Nitromethans trat sie sogar schon früher auf, und zwar bei 0·025 bis 0·030 norm. Die Beobachtung der Absorptionsänderung wurde hierdurch je nach Temperatur und Zusammensetzung der Lösung auf etwa 7° bis 10·5° bei gewöhnlichem Nitromethan und auf 5° bis 9·5° bei schwerem Nitromethan beschränkt. Um zuverlässige Mittelwerte zu erhalten, waren daher meist mehrere Bromierungsversuche mit der gleichen Lösung erforderlich. — Für die Versuche in reinem Wasser lagen die Verhältnisse noch etwas ungünstiger, da hier, wie schon angeführt, nicht direkt das Fortschreiten der Reaktion verfolgt, sondern nur ein Anfangs- und ein Endwert bestimmt wurde, also die Fehler einer Einzelablesung stärker eingehen, und da außerdem eine Neujustierung der Küvette im Photometer erforderlich war.

Herstellung der Reaktionslösungen und Auswertung der Versuche.

Die durch Acetationen katalysierte Reaktion wurde wie bei den Versuchen von PEDERSEN[2]) in *Na*-Acetat-Essigsäure-Pufferlösung, die Chloracetationenkatalyse in *Na*-Chloracetat-Chloressigsäure-Puffern untersucht. Auf diese Weise wird eine Katalyse der außerordentlich wirksamen OH^--Ionen mit Sicherheit ausgeschaltet, während, wie die Versuche von PEDERSEN zeigen, die Geschwindigkeit von der anwesenden freien Essigsäure bzw. Chloressigsäure in weiten Grenzen völlig unabhängig ist.

Zur Bereitung der Reaktionslösungen wurden alle Bestandteile derselben außer Brom in ein kleines Maßkölbchen (1, 2 und 5 cm³) eingewogen und dieses bis zur Volumenmarke mit Wasser aufgefüllt.

---

[1]) JUNELL, R., Z. physik. Chem. (A) **141** (1929) 71. [2]) PEDERSEN, K. J., Dansk Vidensk. Selsk., mat.-fysiske Medd. **12** (1932) 1.

Das Chloressigsäure-Puffergemisch wurde hierbei durch teilweise Neutralisation der eingewogenen Monochloressigsäure mit wasserfreiem *Na*-Carbonat hergestellt. Das verwendete Nitromethan war ein Kahlbaum-Präparat „reinst". Die Bereitung des Trideuterio-Nitromethans aus diesem wird weiter unten beschrieben. Unmittelbar vor Ansatz eines Versuches wurde die entsprechende Menge Reaktionslösung in einem Schliffglase mit einem kleinen Tröpfchen Brom (etwa 3 mg) durchgeschüttelt und hierauf mit Hilfe einer Kapillarpipette in das Reaktionsgefäß eingefüllt.

Es sei hier als Beispiel ein Versuchsprotokoll gegeben:

Versuchsprotokoll zu Versuch 19: Bromierung von CH_3NO_2 in H_2O bei Gegenwart von *Na*-Acetat (siehe auch Fig. 1), 0·170 norm. CH_3NO_2, 0·112 norm. *Na*-Acetat, 0·142 norm. Essigsäure.

$T = 25{\cdot}0° \pm 0{\cdot}03°$.

Zeit in Min.	α	$\Delta\alpha = \alpha - \alpha_0$	$-\log \operatorname{tg}(45° - \Delta\alpha)$
—	$\alpha_0 = 304{\cdot}0°$	—	—
0	—	—	—
4	315·3	11·3	0·176
11	314·5	10·5	0·163
20	313·5	9·5	$0{\cdot}147_5$
30	312·0	8·0	0·123
42	310·6	6·6	0·101
53	309·1	5·1	0·078
64	307·8	3·8	0·058
72	306·6	2·6	$0{\cdot}039_5$
82	305·5	1·5	$0{\cdot}022_5$
90	Trübung	—	—

Da die Reaktion monomolekular in bezug auf Nitromethan und ihre Geschwindigkeit der Katalysatorkonzentration (Acetat- bzw. Chloracetatkonzentration) direkt proportional ist, gilt für die Katalysenkonstante[1]:

$$k_B^* = \frac{1}{t\,(\text{Min}) \cdot \text{Katalysatorkonzentration}} \cdot \log \frac{x_0}{x_0 - Br/6},$$

wobei x_0 die Anfangskonzentration des Nitromethans ist, Br die Abnahme der Bromkonzentration innerhalb von t Minuten, $x_0 - Br/6$ also die Nitromethan-Konzentration zur Zeit t. Das Zeichen * soll darauf hinweisen, daß die Konstante mit Hilfe von BRIGGschen Logarithmen berechnet ist.

[1]) PEDERSEN, K. J., Dansk Vidensk. Selsk., mat.-fysiske Medd. **12** (1932) 1.

Da die Nitromethan-Konzentration bei den Versuchen mit Acetationen fast durchweg zwischen 0·15 und 0·3 norm., bei den Versuchen mit Chloracetat sogar zwischen 0·35 und 0·7 norm. lag, der bis zu Ende der Versuche bromierte Anteil aber nur 0·0035 bis 0·007 norm. betrug (vgl. die Angaben über die bei den Versuchen aufgenommenen Brommengen S. 368), d. h. 1 bis 5% der vorhandenen Menge, machte sich die Nitromethanabnahme während der Reaktion praktisch noch nicht bemerkbar und die Bromkonzentration nahm linear mit der Zeit ab. Die Acetatkonzentrationen lagen zwischen 0·1 und 0·6 norm., die Chloracetat-Konzentrationen zwischen 0·35 und 0·7 norm.; die kleinen Änderungen der Katalysator-Konzentration durch den im Bromierungsverlaufe entstehenden Bromwasserstoff blieben daher ebenfalls noch innerhalb der Versuchsgenauigkeit. Diese Überlegung wird durch Fig. 1 bestätigt, in der die Daten des oben in extenso mitgeteilten Versuches graphisch aufgetragen sind: die Meßpunkte liegen auf einer geraden Linie. Der Bromverbrauch konnte daher stets aus der Neigung der Geraden ermittelt werden. Im obigen Versuch ergibt sich so:

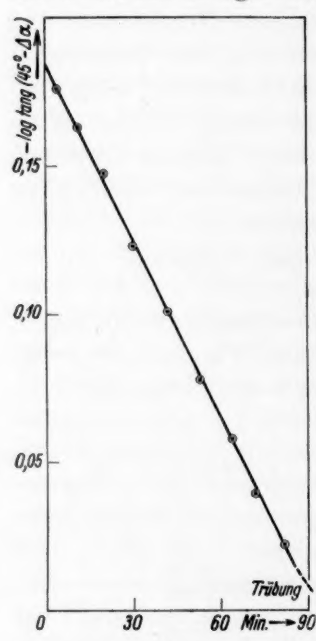


Fig. 1. Beispiel eines Bromierungsversuches (Versuch 19).

$$\frac{Br}{6} = \frac{0{\cdot}1545 \cdot 0{\cdot}25}{6} = 0{\cdot}00644,$$

$$k_B^* = \frac{1}{78 \cdot 0{\cdot}112} \cdot \log \frac{0{\cdot}170}{0{\cdot}170 - 0{\cdot}00644} = 1{\cdot}92 \cdot 10^{-3}.$$

Bei den Bromierungsversuchen in reinem Wasser (ohne Katalysatorzusatz) wurden die Reaktionslösungen, ebenfalls zur Vermeidung von OH^--Ionenkatalyse, mit Schwefelsäure schwach angesäuert. Da Junell eine wenn auch geringe Abnahme der Geschwindigkeit mit steigendem Säuregehalt der Lösung fand (loc. cit.), wurde stets etwa die gleiche Normalität — 0·15 norm. — angewandt. Bei der Bromierung in reinem Wasser kann man die Geschwindigkeitskonstante auf zwei Weisen definieren:

$$k^* = \frac{1}{t\,(\text{Min})} \cdot \log \frac{x_0}{x_0 - Br/6} \quad \text{(in Tabelle 4)}$$

und als Katalysenkonstante $k_B^* = k^*/55{\cdot}5$ (in Tabelle 5), wobei die Konzentration des Wassers, des Katalysators, ohne Berücksichtigung der darin aufgelösten Stoffe $= 55{\cdot}5$ Mol/Liter gesetzt ist.

Aus Versuch 45 in Tabelle 4 ergibt sich, daß die Bromierung durch Neutralsalzzusätze innerhalb der Versuchsfehler nicht beeinflußt wird. Auf irgendwelche Salzeffekte brauchte also bei den Versuchen nicht geachtet zu werden.

Darstellung von Trideuterio-Nitromethan.

Das Trideuterio-Nitromethan wurde dargestellt durch Austausch der H-Atome von gewöhnlichem Nitromethan gegen D-Atome aus schwerem Wasser. Der Mechanismus dieses Austausches ist mit dem Mechanismus der Bromierung nahe verwandt, er läßt sich, entsprechend den drei Wasserstoffatomen des Nitromethans, durch drei Gleichungspaare ausdrücken:

$$CH_3NO_2 + B \xrightarrow{k_1} CH_2^-NO_2 + BH^+ \quad \text{(a)}$$

$$CH_2^-NO_2 + BD^+ \xrightarrow{k_2} CH_2DNO_2 + B \quad \text{(b)}$$

$$CH_2DNO_2 + B \xrightarrow{k_1'} CHD^-NO_2 + BH^+ \quad \text{(a')}$$

usw. Hierin bedeutet B irgendeinen Protonenakzeptor, BD^+ den entsprechenden Deuteronendonator. Gleichung (a) ist der uns schon bekannte erste Schritt der Bromierung, dessen Geschwindigkeitskonstante k_1 aus den Bromierungsversuchen zu entnehmen ist. (b) ist die Rückumlagerung mit gleichzeitiger Einführung eines D-Atoms. Aus der Lage des Gleichgewichtes

$$CH_3NO_2 + B \underset{k_1^-}{\overset{k_1}{\rightleftarrows}} CH_2^-NO_2 + BH^+$$

folgt, daß $k_1^- \gg k_1$ ist, dann muß aber auch $k_2 \gg k_1$ sein, denn die Geschwindigkeiten der Reaktion mit Protonen k_1^- und der mit Deuteronen k_2 werden von derselben Größenordnung sein. (a) und (b) zusammen bedeuten den Austausch des ersten H-Atoms im Nitromethan, welcher sich also praktisch mit derselben Geschwindigkeit vollziehen wird wie die Bromierung des Nitromethans unter sonst gleichen Bedingungen. Für die beiden folgenden Stufen des Austausches (bezeichnet mit ′ und ″) können wir annehmen, daß k_1' und k_2'' ungefähr von derselben Größe oder wenigstens Größenordnung sind wie k_1, und daß wieder gilt: $k_2' \gg k_1'$ und $k_2'' \gg k_1''$. Streng genommen müßte man noch Reaktionen wie $CH_2DNO_2 + B \rightarrow CH_2^-NO_2 + BD^+$ betrachten, die vom Standpunkt des Austausches nicht zum

Ziele führen. Aus den Bromierungsversuchen mit Trideuterio-Nitromethan geht aber hervor, daß die Loslösung eines Deuterons sechsmal langsamer erfolgt als die eines Protons, so daß diese unwirksamen Reaktionen nicht sehr ins Gewicht fallen können. Es ergibt sich somit, daß der Austausch der H-Atome im Nitromethan sich unter den gleichen Bedingungen vollzieht wie die Bromierung und daß sich aus der Geschwindigkeit der letzteren die des ersteren abschätzen läßt. Eine Bestätigung ergeben die folgenden Versuche.

Ein Austausch in alkalischer Lösung erwies sich als schlecht durchführbar, da hierbei störende Nebenreaktionen auftreten[1]). Aus der Bromierungsgeschwindigkeit in reinem Wasser folgt, daß für den Austausch in reinem Wasser höhere Temperatur und längere Zeit erforderlich ist, wobei ebenfalls solche Nebenreaktionen, die sich durch Gelbfärbung der Lösung zu erkennen geben, beobachtet wurden. Es blieb daher nur übrig, den Austausch in derselben Weise wie die Bromierung zu katalysieren, nämlich durch Acetationen bei Gegenwart von Essigsäure, und glücklicherweise wurden hierdurch die Nebenreaktionen nicht katalysiert. Die Bromierungsgeschwindigkeit selbst zeigt, ob ein Austausch eingetreten ist oder nicht. So waren die Versuche 17, 18, 21 (siehe Tabelle 1) und ebenso 36 und 37 (Tabelle 1) jeweils mit derselben Lösung von gewöhnlichem Nitromethan in schwerem Wasser (bei Gegenwart von Acetatpuffer) ausgeführt worden, wobei die Versuche 17, 18 und 36 ziemlich unmittelbar nach Herstellung der Reaktionslösungen angesetzt wurden, zwischen Versuch 18 und 21 bzw. 36 und 37 aber diese Lösungen etwa 20 Stunden bei Zimmertemperatur gestanden hatten. In den Geschwindigkeitskonstanten der Bromierung zeigt sich in diesem Falle keine Änderung. Dagegen nach 16stündigem Erhitzen der Lösung auf 72° bis 73° C ist die Geschwindigkeit auf etwa den sechsten Teil heruntergegangen (Versuch 38 und 39), während sich bei einem Parallelversuch in gewöhnlichem Wasser (Versuch 16, 19 und Versuch 20) keine Abnahme derselben nach ebensolangem Erhitzen zeigt, so daß die im einen Falle beobachtete Abnahme nur auf einer Veränderung des CH_3NO_2 durch das D_2O beruhen kann, d. h. auf einem Austausch. Die Geschwindigkeitskonstante liefert für die Halbzeit der Bromierung, also für einen Austausch von ungefähr ein Sechstel der

[1]) Z. B. die schon von Hantzsch, A. und Voigt, V., Ber. dtsch. chem. Ges. 45 (1912) 107, beobachtete Bildung der Methazonsäure aus zwei Molekülen CH_3NO_2 und die Entstehung verschiedenartiger Zerfallsprodukte.

Tabelle 1. Bromierung von Nitromethan in Acetatpuffern.

Vers. Nr.	*D*-Gehalt in Mol% im		Konzentrationen in Mol/Liter			Temp. in °C	$k_B^* \cdot 10^3$
	Wasser	Nitromethan [1])	CH_3NO_2 bzw. CD_3NO_2	*Na*-Acetat	Essigsäure		
15	0	0	0·170	0·112	0·142	25·0	2·10
16	0	0	0·170	0·112	0·142	25·0	2·00
19	0	0	0·170	0·112	0·142	25·0	1·92
20	0	0	0·170	0·112	0·142	25·0	1·96 [2])
17	98·8	0	0·209	0·113	0·166	25·0	1·79
18	98·8	0	0·209	0·113	0·166	25·0	1·80
21	98·8	0	0·209	0·113	0·166	25·0	1·73
22	0	0	0·180	0·116	0·103	25·0	2·02
25	0	0	0·180	0·116	0·103	25·0	1·91
33	0	0	0·180	0·116	0·103	11·0	$0·38_2$
30	0	0	0·167	0·143	0·167	25·0	1·93
31	0	0	0·104	0·089	0·107	35·0	6·14
32	0	0	0·104	0·089	0·107	35·0	5·95
36	98·8	0	0·166	0·110	0·134	25·0	1·64
37	98·8	0	0·166	0·110	0·134	25·0	1·70
38	95·8	95·8	0·160	0·603	0·128	25·0	0·264 [3])
39	95·8	95·8	0·160	0·603	0·128	25·0	0·273 [3])
40	95·8	95·8	0·160	0·603	0·128	11·2	$0·054_5$ [3])
41	95·8	95·8	0·160	0·603	0·128	35·0	0·696 [3])
43	0	0	0·130	0·094	0·121	35·0	5·93
44	0	0	0·130	0·094	0·121	25·0	2·15
131	0	92·1	0·157	0·401	0·336	25·0	0·370 [4])
132	0	92·1	0·157	0·401	0·336	25·0	0·376 [4])
133	0	92·1	0·157	0·401	0·336	25·0	0·356 [4])

H-Atome im ersten Falle (20° C) 64 Stunden, im anderen Falle (72° C) 15 Minuten, wobei der Temperaturkoeffizient der Reaktion z. B. den Versuchen 30, 31 und 39 bis 41 entnommen ist. Die beschriebenen Versuche finden also hierdurch eine einfache Erklärung. Einen noch direkteren Nachweis des *D*-Einbaues bei etwa 70° C unter den obigen Versuchsbedingungen ergeben die Versuche zur *D*-Verteilung zwischen

[1]) Genauer: Im Wasser, mit dem das Nitromethan im Austauschgleichgewicht gestanden hatte. Diese *D*-Gehalte sind, ebenso wie in Spalte 2, berechnet aus dem *D*-Gehalt des Ausgangswassers und der Abnahme dieses *D*-Gehaltes durch den zugesetzten Acetatpuffer sowie bei den Versuchen 38 bis 41 und 131 bis 133 durch den Austausch des Nitromethans mit dem Wasser. [2]) Lösung 16 Stunden auf 70° C erhitzt. [3]) Lösung 16 Stunden auf 72° C bis 73° C erhitzt zur Herbeiführung des Austausches. [4]) Nitromethan 15 Stunden bei 70° C in D_2O bei Gegenwart von Acetat ausgetauscht und aus dieser Lösung isoliert.

Nitromethan und Wasser (siehe unten), bei denen der D-Gehalt des Verbrennungswassers von ausgetauschtem Nitromethan direkt gemessen wurde.

Zur Gewinnung des Trideuterio-Nitromethans für die Bromierungsversuche wurde nach diesen Ergebnissen je nach den Umständen einer der folgenden drei Wege eingeschlagen:

1. Längeres Erhitzen der ohne Brom angesetzten Reaktionslösung (schweres Wasser, Nitromethan, Acetat, Essigsäure) auf 70° C. Auf diese Weise wurde die Bromierungsgeschwindigkeit von Trideuterio-Nitromethan bei Gegenwart von Acetationen in D_2O gemessen (Versuche 38 bis 41 in Tabelle 1 und die Versuche in Tabelle 2).

2. Erhitzen der acetatpufferhaltigen Reaktionslösung auf 70° C, Neutralisation der Essigsäure mit der berechneten Menge Na_2CO_3, Abdestillieren des Wassers und Nitromethans im Vakuum. Auf diese Weise Messung der Bromierung von CD_3NO_2 in D_2O ohne Katalysator (Versuche 122 bis 125 in Tabelle 4) und nach Zusatz von Chloracetatpuffer Messung der Bromierung von CD_3NO_2 in D_2O bei Gegenwart von Chloracetationen (Versuche 68, 69, 73, 74 in Tabelle 3). Parallelversuche in leichtem Wasser zeigten wieder die Zulässigkeit dieses Verfahrens (vgl. in Tabelle 3 Versuche 64, 65, 71, 72 mit 47, 48, 55, 56 und in Tabelle 4 Versuche 120, 121 mit 106 bis 108, 113). Die Änderung der Nitromethankonzentration durch Zugabe des Chloracetatpuffers bzw. der Schwefelsäure wurde als kleine Korrektion für die Ausrechnung der Geschwindigkeitskonstanten bei diesen Versuchen berücksichtigt. Bei der Verwendung von Chloracetatpuffern war zuerst versucht worden, die fertige Chloracetat-Reaktionslösung zur Herbeiführung des Austausches entsprechend den Acetatversuchen zu erhitzen. Infolge des starken Zerfalls der Chloressigsäure und des Chloracetates beim Erhitzen in Lösung war dieser Weg aber nicht gangbar.

3. Erhitzen von Nitromethan in D_2O mit Acetatpuffer und Isolierung des ausgetauschten Nitromethans aus der Lösung. Hierzu wurde die wässerige Nitromethanlösung, nach Neutralisation der Essigsäure durch Na_2CO_3, im Vakuum der Wasserstrahlpumpe durch $CaCl_2$ hindurchdestilliert und das Nitromethan in einer Falle mit flüssiger Luft auskondensiert. Es konnte so quantitativ wiedergewonnen werden (bei einem Versuche wurden 302·2 mg CH_3NO_2 verwandt, diese hätten theoretisch 316 mg CD_3NO_2 ergeben müssen, 303 mg ausgetauschtes Nitromethan wurden zurückgewonnen). Dieses

Verfahren stellt also einen einfachen Weg zur Reindarstellung von Trideuterio-Nitromethan dar; verwandt wurde eine etwa 10%ige Nitromethanlösung; die Verschlechterung des *D*-Gehaltes im Wasser durch Austausch des Nitromethans und durch den zugesetzten Acetatpuffer (Kristallwassergehalt des *Na*-Acetates und Austausch der *OH*-Gruppe der Essigsäure) kann leicht errechnet werden. Mit dem auf diese Weise dargestellten schweren Nitromethan wurden alle Messungen der Bromierungsgeschwindigkeit von Trideuterio-Nitromethan in leichtem Wasser ausgeführt (bei Gegenwart von Acetat Versuche 131 bis 133 in Tabelle 1, bei Gegenwart von Chloracetat Versuche 134 bis 137 in Tabelle 3 und ohne Katalysator Versuche 127 bis 129 in Tabelle 4). Als Kontrollversuch wurde eine Bromierung dieses Nitromethans in schwerem Wasser (Versuch 130 in Tabelle 4) ausgeführt und (nach Extrapolation auf gleichen *D*-Gehalt des Nitromethans, siehe folgenden Abschnitt) Übereinstimmung mit den Versuchen 122 bis 125 gefunden, bei denen das ausgetauschte Nitromethan auf dem zweiten Wege erhalten worden war.

Abhängigkeit der Bromierungsgeschwindigkeit vom *D*-Gehalt des Nitromethans.

Da die Bromierungsversuche, deren ausführliche Diskussion im 2. Teile dieser Arbeit erfolgt, einen sehr großen Unterschied zwischen der Bromierungsgeschwindigkeit von gewöhnlichem und schwerem Nitromethan ergeben hatten, interessierte es, festzustellen, in welcher Weise bei gleichzeitiger Gegenwart von *H* und *D* im Nitromethan die Bromierungsgeschwindigkeit vom *D*-Gehalt des Nitromethans abhängt. Gleichzeitig war die Kenntnis dieses Zusammenhanges erforderlich, um auf die Bromierungsgeschwindigkeit des reinen Trideuterio-Nitromethans extrapolieren zu können, da das verwendete schwere Nitromethan immer noch etwas leichten Wasserstoff enthielt (sein *D*-Gehalt war bei den einzelnen Versuchen nicht ganz der gleiche und lag zwischen 92 und 97%). Tabelle 2 enthält die Versuche, die zur Kenntnis der *D*-Konzentrationsabhängigkeit der Bromierung in Acetatpuffern angestellt wurden. Für die Extrapolation der Bromierungsgeschwindigkeit bei Gegenwart von Chloracetat sowie in reinem Wasser wurde angenommen, daß die Abhängigkeit vom *D*-Gehalt in hinreichender Näherung dieselbe ist. Die in der zweiten Spalte der Tabelle angegebenen *D*-Gehalte beziehen sich auf das Wasser der Reaktionslösungen und sind auf die in der Anmerkung 1

Tabelle 2.

Bromierung von Nitromethan in Acetatpuffern bei 25° C.

Abhängigkeit vom D-Gehalt des Nitromethans.

Vers. Nr.	D-Gehalt in Molproz. im Wasser¹)	Konzentrationen in Mol/Liter			$k_B^* \cdot 10^3$	$k_B^* \cdot 10^3$ im Mittel	k/k_{H_2O}	k/k_{H_2O} korr. für H_2O als Lösungsmittel²)
		CH_3NO_2 + CD_3NO_2	Acetat	Essigsäure				
—	(100·0 extrap.)		—	—	—	(0·248) s. Tab. 1	(0·12$_5$)	(0·15)
83	96·0	0·320	0·465	0·212	0·285	0·274 s. Tab. 1	0·14$_5$	0·17
78	65·8	0·226	0·329	0·149	0·580			
79	65·8	0·226	0·329	0·149	0·523	0·521	0·26	0·29
80	65·8	0·226	0·329	0·149	0·460			
76	47·1	0·165	0·240	0·109	0·61			
77	47·1	0·165	0·240	0·109	0·74	0·67$_5$	0·34	0·37
81	30·7	0·111	0·160	0·073	0·86			
82	30·7	0·111	0·160	0·073	0·84	0·85	0·43	0·46
85	15·4	0·055	0·079	0·037	1·21			
88	15·4	0·055	0·079	0·037	1·27$_5$	1·21	0·61	0·63
90	15·4	0·055	0·079	0·037	1·15			
87	14·4	0·189	0·113	0·139	1·24			
89	14·4	0·189	0·113	0·139	1·23	1·27	0·64	0·66
97	14·4	0·189	0·113	0·139	1·34			
95	11·4	0·152	0·097	0·218	1·50	1·50	0·76	0·77$_5$
96	11·4	0·152	0·097	0·218	1·97			
98	im Wasser, 0 im Nitromethan	0·152	0·097	0·218	1·88	—	—	—
92	0	0·171	0·109	0·246	1·92	1·98	1	1
94	0	0·171	0·109	0·246	1·82	s. Tab. 1		

¹) mit dem das Nitromethan im Austauschgleichgewicht stand.

²) Annahme: Lösungsmitteleffekt für reines D_2O=Verzögerung um 20%.

Bemerkungen: Die Versuche mit 15·4% D und bei höheren D-Konzentrationen wurden durch Verdünnen des Ansatzes von Versuch 83 mit entsprechenden Mengen H_2O und 14stündiges Erhitzen auf 74° C ausgeführt. — Die Versuche mit 14·4% D wurden direkt angesetzt und 13 Stunden auf 77° C erhitzt. — Die Versuche 95, 96, 98 wurden durch Zugabe von etwas D_2O zur Lösung von Versuch 92 ausgeführt, und zwar Versuch 96 und 98 ohne Austausch des Nitromethans, Versuch 95 nach 13stündigem Erhitzen auf 74° C. — Versuch 94 nach 13stündigem Erhitzen der Lösung von Versuch 92 auf 74° C.

zu Tabelle 1 angeführten Weise korrigiert. Die Einstellung des Austauschgleichgewichtes zwischen den Wasserstoffatomen des Wassers und des Nitromethans wurde wieder durch Erhitzen der Lösungen herbeigeführt. Die Untersuchung der D-Verteilung zwischen Wasser und Nitromethan (siehe folgenden Abschnitt) ergibt, daß der D-Gehalt des Nitromethans immer etwas niedriger ist als der des Wassers; für die graphische Darstellung der Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten vom D-Gehalt (siehe Fig. 2) bedeutet das eine noch stärkere Abweichung von der Geraden und Durchbiegung der Kurve nach unten, wenn man als Abszisse den D-Gehalt im Nitromethan an Stelle des D-Gehaltes im Wasser auftragen würde. Obwohl ein direkter Zusammenhang nur zwischen dem D-Gehalt des Nitromethans und der Geschwindigkeitskonstanten zu erwarten ist, wurde als Abszisse der D-Gehalt des Wassers gewählt, da dieser genauer bekannt war[1]).

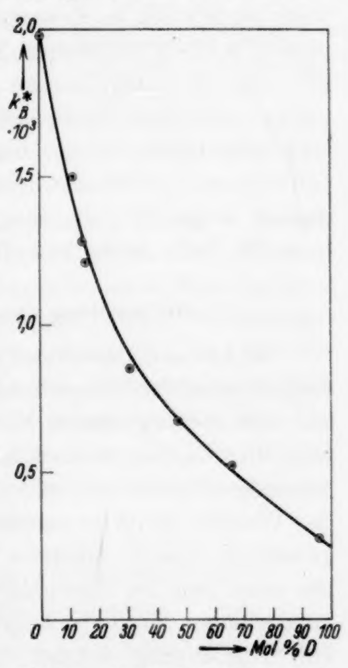


Fig. 2. Abhängigkeit der Bromierungsgeschwindigkeit vom D-Gehalt des Nitromethans (bei Gegenwart von Acetationen, Abszisse = D-Gehalt des Wassers, mit dem das Nitromethan im Austauschgleichgewicht stand).

Es wurde schon verschiedentlich bei Reaktionen in wässeriger Lösung die Abhängigkeit der Geschwindigkeit vom D-Gehalt untersucht, so bei der Mutarotation der Glucose[2]) in neutraler Lösung, bei der Rohrzuckerinversion in saurer Lösung[3]), bei der alkoholischen Gärung von Rohrzucker[4]). In den angeführten Beispielen wurden ebenfalls wie hier bei der Bromierung des Nitro-

[1]) Bei der Berechnung der Abnahme des D-Gehaltes im Wasser durch Austausch mit dem Nitromethan wurde nicht berücksichtigt, daß Wasser und Nitromethan im Gleichgewicht nicht genau den gleichen D-Gehalt haben. Diese Vernachlässigung ist aber wegen der kleinen Nitromethan-Konzentration im Wasser unbedeutend. [2]) Hamill, W. H. und La Mer, V. K., J. chem. Physics **2** (1934) 891; **4** (1936) 144. [3]) Moelwyn-Hughes, E. A. und Bonhoeffer, K. F., Naturwiss. **22** (1934) 174. Moelwyn-Hughes, E. A., Z. physik. Chem. (B) **26** (1934) 272. Gross, P., Suess, H. und Steiner, H., Naturwiss. **22** (1934) 662. [4]) Reitz, O., Z. physik. Chem. (A) **175** (1936) 258.

methans erhebliche Abweichungen von einem linearen Zusammenhange gefunden, wobei diese Abweichungen teils positives, teils negatives Vorzeichen hatten. Eine gemeinsame Begründung für dieses Verhalten konnte bis jetzt noch nicht gegeben werden und ist bei der Verschiedenartigkeit der betrachteten Reaktionsmechanismen wohl auch nicht zu erwarten. Wenn sich z. B. bei der Rohrzuckerinversion die Abweichung durch die Konzentration der vorhandenen D^+- und H^+-Ionen deuten läßt[1]), bei der Mutarotation durch Annahme eines durch Austausch mit dem Wasser entstandenen D-haltigen Glucosemoleküls, dessen Konzentration durch ein Verteilungsgleichgewicht mit dem Wasser festgelegt ist und das mit anderer Geschwindigkeit reagiert[2]), so kann offenbar von diesen Erklärungen in unserem Falle keine zutreffen.

D-Verteilung zwischen Nitromethan und Wasser.

Da bei den Bromierungsversuchen immer wieder von dem Austausch zwischen Wasser und Nitromethan Gebrauch gemacht wurde, war eine etwas genauere Kenntnis der D-Verteilung zwischen Wasser und Nitromethan wünschenswert. Hierzu wurde aus etwa 10%igen wässerigen Nitromethanlösungen von verschieden hohem D-Gehalt des Wassers das Nitromethan nach Einstellung des Austauschgleichgewichtes (durch Erhitzen bei Gegenwart von Acetatpuffer) nach der oben (bei der Darstellung von Trideuterio-Nitromethan unter 3) angegebenen Methode isoliert und auf seinen D-Gehalt analysiert. Die Ausführung solcher Untersuchungen von organischen Verbindungen auf ihren D-Gehalt durch Verbrennung und Bestimmung des D-Gehaltes im Verbrennungswasser wurde schon früher ausführlich beschrieben[3]). Die Schwierigkeit, daß bei der Verbrennung von Nitromethan am Platinkontakt NO_2 entsteht und im Verbrennungswasser Salpetersäure bildet, so daß eine Bestimmung des D-Gehaltes nach der Dampfdruckmethode zunächst nicht möglich ist, ließ sich durch nachträgliche Zugabe von etwas wasserfreiem K_2CO_3 zum Verbrennungswasser und Abdestillieren des Wassers beheben. Folgende Zusammenstellung enthält die Ergebnisse dieser Versuche.

---

[1]) Hamill, W. H. und La Mer, V. K., J. chem. Physics **4** (1936) 294.

[2]) Hamill, W. H. und La Mer, V. K., J. chem. Physics **4** (1936) 144.

[3]) Reitz, O., Z. physik. Chem. (A) **175** (1936) 258. Siehe auch Reitz, O. und Bonhoeffer, K. F., Z. physik. Chem. (A) **172** (1935) 369 und (A) **174** (1935) 424.

D-Gehalt nach Einstellung des Gleichgewichts in Molproz.		Verteilungsquotient	Bemerkung
Im Austauschwasser	Im Nitromethan	$\frac{D/H \text{ im Nitromethan}}{D/H \text{ im Wasser}}$	
0	— 1	—	—
	+ 1·5	—	—
26·1	20·5	0·73	Zur Einstellung des Gleichgewichts 17 Stunden auf 83° C erhitzt
	23·5	0·87	
42·0	35	0·74	
	36	0·78	
		Mittel 0·78	

Der *D*-Verteilungsquotient für den Austausch zwischen Wasser und Nitromethan ist also bei 83° C etwa 0·8, d. h. der schwere Wasserstoff ist im Wasser etwas angereichert gegenüber dem Nitromethan. Von den wenigen organischen Verbindungen, deren Verteilungsquotient schon bekannt ist, lassen sich nur Aceton und Acetylaceton mit Nitromethan vergleichen, da in ihnen der Wasserstoff ebenfalls aliphatisch gebunden und durch Isomerisation austauschbar ist. Die dort gefundenen Werte sind für Aceton 0·87[1]) bzw. 0·70[2]) und für Acetylaceton 0·88[1]) und zeigen somit in der Tat das Vorliegen analoger Affinitätsverhältnisse in den drei Molekülen.

Zusammenfassung und Diskussion der Versuchsergebnisse.

Vergleich der Geschwindigkeitskonstanten.

Die Mittelwerte der gemessenen Geschwindigkeitskonstanten (Tabellen 1, 3 und 4) sind in Tabelle 5 zusammengestellt. Die

[1]) Klar, R., Z. physik. Chem. (B) **26** (1934) 335.

[2]) Halford, J. O., Anderson, L. C., Bates, J. R. und Swisher, R. D., J. Amer. chem. Soc. **57** (1935) 1663. Die Differenz zwischen den beiden angegebenen Werten ist bei der Schwierigkeit einer exakten Messung derartiger Quotienten nicht sehr erheblich. In der Arbeit von Halford, Anderson und Bates ist nicht der Verteilungsquotient angegeben, sondern die Gleichgewichtskonstante $K = 2{\cdot}1$ der Austauschreaktion $CH_3COCH_3 + HDO \rightleftarrows CH_3COCH_2D + H_2O$, deren Zusammenhang mit dem Verteilungsquotienten bei geringem *D*-Gehalt direkt durch den statistischen Faktor 3 gegeben ist, um den für das *D*-Atom im Aceton mehr Lokalisierungsmöglichkeiten vorliegen als im Wasser. Dieser Umstand und der Unterschied zwischen Gleichgewichtskonstanten einer Austauschreaktion und Verteilungsquotient kann leicht übersehen werden. So geben H. C. Urey und G. K. Teal (Rev. mod. Physics **7** (1935) 59) sowie A. Farkas (Orthohydrogen, Parahydrogen And Heavy Hydrogen. Cambridge 1935. S. 200) irrtümlich an, daß bei Halford eine Anreicherung des *D* im Aceton gefunden wird.

Tabelle 3.
Bromierung von Nitromethan in Chloracetatpuffern.

Vers. Nr.	D-Gehalt in Mol% im		Konzentrationen in Mol/Liter			Temp. in °C	$k_B^* \cdot 10^4$
	Wasser	Nitromethan [1])	CH_3NO_2 bzw. CD_3NO_2	Na-Chloracetat	Monochloressigsäure		
47	0	0	0·436	0·355	0·226	25·0	1·00
48	0	0	0·436	0·355	0·226	25·0	1·01
53	0	0	0·436	0·355	0·226	35·0	3·41
49	99·2	0	0·534	0·375	0·251	25·0	0·84
50	99·2	0	0·534	0·375	0·251	25·0	0·80
55	0	0	0·486	0·373	0·203	35·0	3·37
56	0	0	0·486	0·373	0·203	35·0	3·25
57	0	0	0·486	0·373	0·203	25·0	1·14
58	0	0	0·486	0·373	0·203	25·0	1·06
59	0	0	0·486	0·373	0·203	11·2	0·218
62	0	0	0·392	0·378	0·181	25·0	1·02
63	0	0	0·392	0·378	0·181	35·0	3·49
64	0	0	0·385	0·383	0·235	25·0	1·02 [2])
65	0	0	0·385	0·383	0·235	25·0	0·93 [2])
71	0	0	0·400	0·313	0·222	35·0	3·25 [3])
72	0	0	0·400	0·313	0·222	35·0	3·32 [3])
68	94·5	94·5	0·400	0·421	0·230	35·0	0·55 [4])
69	94·5	94·5	0·400	0·421	0·230	25·0	0·180 [4])
73	95·6	95·6	0·353	0·424	0·207	35·0	0·58 [5])
74	95·6	95·6	0·353	0·424	0·207	35·0	0·56 [5])
75	99·4	0	0·507	0·195	0·238	35·0	3·35
134	0	92·1	0·686	0·613	0·270	35·0	0·92 [6])
135	0	92·1	0·686	0·613	0·270	35·0	0·93 [6])
136	0	92·1	0·686	0·613	0·270	35·0	0·97 [6])
137	0	92·1	0·518	0·688	0·200	35·0	0·96 [6])

Messungen mit schwerem Nitromethan wurden darin mit Hilfe der gefundenen Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit vom D-Gehalt des Nitromethans (Tabelle 2) auf reines (H-freies) Trideuterio-Nitromethan extrapoliert. In der Tabelle sind die in der Literatur schon vorliegenden Messungen über die Bromierung von Nitromethan

[1]) Siehe Anm. 1 zu Tabelle 1. [2]) Mit Acetat angesetzt, abdestilliert und Chloracetat zugesetzt. [3]) Mit Acetat 43 Stunden auf 72° C erhitzt, abdestilliert und Chloracetat zugesetzt. [4]) Zum Austausch mit Acetat 16 Stunden auf 70° C erhitzt, abdestilliert und Chloracetat zugesetzt. [5]) Zum Austausch mit Acetat 12 Stunden auf 75° C erhitzt, abdestilliert und Chloracetat zugesetzt. [6]) Nitromethan 15 Stunden bei 70° C in Acetatpuffer ausgetauscht. Wasser durch $CaCl_2$ abgetrennt (siehe auch Versuch 130, Tabelle 4).

Tabelle 4.
Bromierung von Nitromethan in reinem Wasser bei 70° C (im Auszug).

Vers. Nr.	*D*-Gehalt in Mol% im Wasser	*D*-Gehalt in Mol% im Nitromethan[1])	Konzentrationen in Mol/Liter CH_3NO_2 bzw. CD_3NO_2	Konzentrationen in Mol/Liter H_2SO_4	$k^* = \frac{1}{t} \log \frac{x_0}{x} \cdot 10^4$	$k^*_{\text{Mittel}} \cdot 10^4$
106	0	0	0·147	0·154	1·69	
107	0	0	0·147	0·154	1·76	1·78
108	0	0	0·147	0·154	1·79	
113	0	0	0·147	0·154	1·81	
120	0	0	0·285	0·150	1·72[2])	
121	0	0	0·285	0·150	1·89[2])	
111	99·6	0	0·207	0·161	1·24	1·07
112	99·6	0	0·207	0·161	1·01	
114	99·6	0	0·216	0·166	0·90	
117	99·6	0	0·216	0·166	1·13	
122	96·3	96·3	0·713	0·147	0·220[2])	0·252 (extrapoliert auf 100% *D* 0·230)
123	96·3	96·3	0·713	0·147	0·276[2])	
125	96·3	96·3	0·713	0·147	0·259[2])	
130	98·9	92·1	0·743	0·564	0·269[3])	extrapoliert auf 100% *D* 0·223
127	0	92·1	0·672	0·178	> 0·53[3])	0·57 (extrapoliert auf 100% *D* 0·46)
128	0	92·1	0·672	0·178	0·55[3])	
129	0	92·1	0·672	0·178	0·60[3])	
45	0	0	0·535	H_2SO_4 — Chloressigsäure 0·14 *NaCl* 0·58	1·80[4])	

mit aufgenommen; ihre Übereinstimmung mit den hier mitgeteilten Messungen muß als sehr befriedigend bezeichnet werden.

Aus der Zusammenstellung sieht man, daß durch die Variation der Reaktionsteilnehmer im ganzen acht verschiedene Reaktionsmechanismen untersucht wurden, und zwar wurden für die Loslösung sowohl eines Protons als auch eines Deuterons aus einem Nitromethanmolekül vier verschiedene Akzeptoren verwandt, Acetat-

[1]) Siehe Anm. 1 zu Tabelle 1. [2]) Mit Acetat 21 Stunden auf 70° C erhitzt und abdestilliert. [3]) Nitromethan 15 Stunden bei 70° C in Acetatpuffer ausgetauscht. Wasser durch $CaCl_2$ abgetrennt. [4]) Gemessen bei 25·0° C $1·68 \cdot 10^{-6}$. Extrapoliert auf 70° C mit Hilfe der Temperaturabhängigkeit nach Junell (siehe Tabelle 5).

Tabelle 5. Bromierung von Nitromethan. Zusammenfassung der Geschwindigkeitskonstanten.

Nr.	Reaktionsmechanismus	Lösungsmittel	Temp. °C	k_B^* in Liter/Mol min	Aktivierungsenergie in kcal	$\frac{k_{Proton}}{k_{Deuteron}}$ bei 25° C	$\frac{k_{in\ H_2O}}{k_{in\ D_2O}}$ bei 25° C
	In Acetatpuffern						
1a	$CH_3NO_2+CH_3CO_2^- \rightarrow CH_2^-NO_2+CH_3CO_2H$	HO_2	11·0	0·38 · 10⁻³	19·9		
			(22·0	1·4—1·5 nach Pedersen [2]))			
			25·0	1·98	20·1	—	—
			35·0	6·0	Mittel **20·0**		
1b	Desgl.	D_2O	25·0	1·73	—	—	$1·1_4$
2a	$CD_3NO_2+CH_3CO_2^- \rightarrow CD_2^-NO_2+CH_3CO_2D$	H_2O	25·0	$0·30_3$ [1])	—	6·5	—
2b	Desgl.	D_2O	11·2	$0·049_5$ [1])	19·7		
			25·0	0·250 [1])	(16·7 ?)	7·0	1·2
			35·0	0·63 [1])			
	In Chloracetatpuffern						
3a	$CH_3NO_2+CH_2ClCO_2^- \rightarrow CH_2^-NO_2+CH_2ClCO_2H$	H_2O	11·2	0·22 · 10⁻⁴	19·3		
			(20·0	0·65 nach Pedersen [2]))			
			25·0	1·07	20·8	—	—
			35·0	3·35	Mittel **20·0**		
3b	Desgl.	D_2O	25·0	0·82	(25·5 ?)	—	1·2
			35·0	3·35 ?			
4a	$CD_3NO_2+CH_2ClCO_2^- \rightarrow CD_2^-NO_2+CH_2ClCO_2D$	H_2O	(25·0 extrap.	0·25)			
			35·0	0·78 [1])	—	4·3	—
4b	Desgl.	D_2O	25·0	$0·15_8$ [1])	21·3	5·2	1·5 (bei 35° C)
			35·0	[illegible] [1])			
5	[illegible]	H_2O	70·0	3·21 · 10⁻⁶	—	—	—

5	$CH_3NO_2+H_2O \rightarrow CH_2^-NO_2+H_3O^{\cdot}$	H_2O	70·0	$3·21 \cdot 10^{-6}$ (3·30 in 0·5 norm. HCl 3·08 in norm. HCl nach JUNELL[3]))	— 22·4 21·4 Mittel **21·9**	—	—
6	$CH_3NO_2+D_2O \rightarrow CH_2^-NO_2+D_2HO^{\cdot}$	D_2O	70·0	1·90	—	—	1·7
7	$CD_3NO_2+H_2O \rightarrow CD_2^-NO_2+DH_2O^{\cdot}$	H_2O	70·0	0·85[1])	—	3·8	—
8	$CD_3NO_2+D_2O \rightarrow CD_2^-NO_2+D_3O^{\cdot}$	D_2O	70·0	0·37[1])	—	5·1	2·3

[1]) Extrapoliert auf 100% D nach Tabelle 2. [2]) PEDERSEN, K. J., Dansk Vidensk. Selsk., mat.-fysiske Medd. **12** (1932) 1. [3]) JUNELL, R., Z. physik. Chem. (A) **141** (1929) 71.

ionen, Chloracetationen, H_2O-Moleküle und D_2O-Moleküle. Jeder dieser Akzeptoren wurde unter völlig gleichen Bedingungen (Medium, Temperatur) in seiner Wirkung auf CH_3NO_2 und CD_3NO_2 verglichen. Vier von diesen Reaktionen, nämlich die mit Acetat- und Chloracetationen, wurden weiterhin sowohl in dem Lösungsmittel H_2O wie in dem Lösungsmittel D_2O untersucht. Wir können also jetzt gegenüberstellen

1. den Übergang eines Protons aus CH_3NO_2 an vier verschiedene Protonenakzeptoren mit dem Übergang eines Deuterons aus CD_3NO_2 an dieselben vier Akzeptoren, die dann die Rolle von Deuteronenakzeptoren spielen, und zwar die Übergänge an zwei von diesen Akzeptoren jeweils in zwei verschiedenen Lösungsmitteln, in H_2O und D_2O, und

2. den Protonenübergang an zwei verschiedene Akzeptoren in dem Lösungsmittel H_2O mit dem Protonenübergang an dieselben Akzeptoren in D_2O. Entsprechendes gilt für den Deuteronenübergang, d. h. wir beobachten reine Lösungsmitteleffekte sowohl bei Protolyse als auch bei Deuterolyse.

Protolyse und Deuterolyse.

Der erste Vergleich, also die Gegenüberstellung der Reaktionen 1a, 1b, 3a, 3b, 5 und 6 mit 2a, 2b, 4a, 4b, 7 und 8 bzw. bedeutet den Vergleich der Protolyse mit der Deuterolyse und ist in der Tabelle durch die Quotientenbildung $\frac{k_{\text{Proton}}}{k_{\text{Deuteron}}}$ ausgeführt. Die Werte dieses Quotienten variieren zwischen 4 und 7, ihr Mittelwert ist 5·3. Bei genauerer Betrachtung der Zahlenwerte ergibt sich, daß der Unterschied zwischen Protolyse und Deuterolyse um so kleiner wird, je

langsamer die Reaktion an sich ist, also je schwächer die Wirkung des Akzeptors wird, und daß ferner die Unterschiede in dem Lösungsmittel H_2O (Mittelwert = 4·9) immer etwas kleiner sind als die Unterschiede in dem Lösungsmittel D_2O (Mittelwert = 5·8). Allerdings dürfen diese beiden Feststellungen nur mit einigem Vorbehalt ausgesprochen werden, da es schwer zu überblicken ist, ob sie nicht vielleicht nur durch irgendwelche Zufälligkeiten vorgetäuscht werden, und es soll aus diesem Grunde auch keine Deutung versucht werden.

Ganz allgemein ergibt sich also aus den Versuchen ein großer Unterschied in den Geschwindigkeiten der Protolyse und der Deuterolyse. Die letztere erfolgt erheblich langsamer als die Protolyse, während im allgemeinen Reaktionen mit H und D sich in ihrer Geschwindigkeit nicht um so große Faktoren unterscheiden und mitunter die Reaktion mit D sogar schneller verläuft. Um so mehr interessieren daher in diesem Zusammenhange zwei Arbeiten, in welchen Versuche in ähnlicher Richtung mitgeteilt werden. In einer kurzen Notiz gibt La Mer, vorderhand noch ohne nähere Einzelheiten, an, daß der Nitramidzerfall in schwerem Wasser sechsmal langsamer erfolge als in leichtem[1]). Nun untersucht man beim Nitramidzerfall ebenfalls eine Protolyse bzw. in schwerem Wasser, mit dem das Nitramid sich austauscht, eine Deuterolyse. Das Geschwindigkeitsverhältnis 1:6 bedeutet also, Deuterolyse in schwerem Wasser zu Protolyse in leichtem Wasser, und ist direkt vergleichbar mit dem Geschwindigkeitsverhältnis der Mechanismen 5 und 8 in Tabelle 5, welches 1:8·7 beträgt. Infolge des raschen Austausches läßt sich beim Nitramid der Lösungsmitteleffekt nicht von dem reinen Unterschied zwischen Protolyse und Deuterolyse trennen.

Die andere Arbeit, mit der die vorliegenden Versuche verglichen werden können, enthält eine kurze Untersuchung der Neutralisation von Nitroäthan in leichtem und schwerem Wasser. Wynne-Jones[2]) beobachtet bei wiederholter wechselweiser Neutralisation von Nitroäthan mit Alkali und Wiederfreimachung des Nitroäthans durch die äquivalente Menge Schwefelsäure eine stufenweise Abnahme der Neutralisationsgeschwindigkeit, die er durch Beobachtung der Leitfähigkeit bestimmt. Er deutet den Befund durch stufenweisen Austausch der H-Atome an dem der NO_2-Gruppe benachbarten C-Atom

1) Hamill, W. H. und La Mer, V. K., J. chem. Physics 4 (1936) 294.
2) Wynne-Jones, W. F. K., J. chem. Physics 2 (1934) 381.

gegen D-Atome bei den aufeinanderfolgenden Neutralisationen[1]). Da durch die Neutralisationsgeschwindigkeit die Geschwindigkeit der Umlagerung des Nitroäthans in die Aci-Form gemessen wird, kann er dann schließen, daß die Loslösung eines Protons etwa zehnmal schneller erfolgt als die eines Deuterons, wobei der Akzeptor in beiden Fällen ein OD^--Ion ist. Also auch in diesem Falle wird ein sehr großer Unterschied zwischen den Geschwindigkeiten der Protolyse und der Deuterolyse gefunden.

Temperaturkoeffizienten und Aktivierungsenergien.

Die Frage, worauf diese großen Unterschiede nun eigentlich beruhen, ist zunächst noch nicht endgültig zu beantworten. Es läge nahe, an eine verschiedene Bindungsfestigkeit der Deuteronen und Protonen im Gefolge ihrer verschiedenen Nullpunktsenergien in diesen Bindungen zu denken und die Richtung des beobachteten Effektes wäre zumindest dadurch erklärt. Quantitative theoretische Aussagen hierüber lassen sich nicht ohne weiteres gewinnen, da auch die Nullpunktsenergien der aktivierten Zustände eingehen, in denen das Nitromethan mit dem Akzeptor einen Stoßkomplex bildet und das Proton bzw. Deuteron von dem Rest des Nitromethanmoleküls und dem Akzeptor gleich stark angezogen wird. Eine verschiedene Bindungsfestigkeit der Protonen und Deuteronen müßte sich in einer Differenz der Aktivierungsenergien äußern. Die Messung der Temperaturkoeffizienten der entsprechenden Reaktionen sollte hierüber Aufschluß geben. Leider konnten infolge der oben begründeten etwas geringeren Genauigkeit der Geschwindigkeitsmessungen bei Trideuterio-Nitromethan die Temperaturkoeffizienten und die daraus abgeleiteten Aktivierungsenergien für die Deuterolyse nicht mit der zu einer sicheren Entscheidung wünschenswerten Genauigkeit gemessen werden. Immerhin hat es den Anschein, als ob die Differenz in den Aktivierungsenergien nicht zur Erklärung des großen Ge-

[1]) Daß bei der Neutralisation des Nitroäthans $CH_3CH_2NO_2 + OD^- = CH_3CH = NO_2^- + HDO$ nicht sofort auch ein Austausch des übriggebliebenen dem Stickstoff benachbarten H-Atoms erfolgt, obwohl die Umlagerungsgeschwindigkeit des Nitroäthans in alkalischer Lösung viel größer ist als die Umlagerungsgeschwindigkeit des Nitromethans unter den Versuchsbedingungen dieser Arbeit, erklärt sich daraus, daß nach erfolgter Neutralisation nur der hydrolysierte Anteil des Salzes mit der ungefähren Neutralisationsgeschwindigkeit austauschen kann. Bei einem Hydrolysengrad von z. B. 1% würde der Austausch daher 100mal soviel Zeit erfordern wie die Neutralisation selbst.

schwindigkeitsunterschiedes ausreiche (für ein Geschwindigkeitsverhältnis 1:6 müßte diese Differenz 1060 cal betragen). Dieser Schluß, daß auch ein Unterschied in dem temperaturunabhängigen Teil der Geschwindigkeitskonstanten, also in dem sterischen Faktor der kinetischen Theorie bzw. in der Aktivierungsentropie der thermodynamischen Theorie der Reaktionsgeschwindigkeiten, vorliegen muß, findet eine gewisse Stütze darin, daß ein solcher Unterschied bestimmt vorliegt, wenn man die Umlagerung des Nitromethans einmal durch Acetationen, einmal durch Chloracetationen und einmal durch Wassermoleküle herbeiführt. In diesem Falle verhalten sich die Geschwindigkeitskonstanten bei 25° C wie $2 \cdot 10^5 : 1 \cdot 10^4 : 3$, bei gleichem sterischem Faktor müßte der Unterschied in den Aktivierungsenergien 1770 cal und 4780 cal bzw. 6550 cal zwischen den beiden äußersten Reaktionen betragen, der wirklich vorhandene Unterschied ist aber mit Sicherheit viel kleiner[1]).

Lösungsmitteleffekte.

Als Maß für den Lösungsmitteleffekt des schweren Wassers, der sich, wie schon angegeben, für die Protolyse aus der Gegenüberstellung der Reaktionen 1a, 3a mit 1b, 3b bzw. für die Deuterolyse aus der Gegenüberstellung 2a, 4a mit 2b, 4b ergibt, ist in der letzten Spalte von Tabelle 5 der Quotient $k_{\text{in } H_2O}/k_{\text{in } D_2O}$ angegeben. Im Mittel wird die Geschwindigkeit der Protolyse oder Deuterolyse im Verhältnis 1·25:1, d. h. um 20% herabgesetzt, wenn man an Stelle von H_2O als Lösungsmittel D_2O verwendet.

Auch bei den Versuchen in reinem Wasser macht sich ein Einfluß des Lösungsmittels geltend, nur läßt er sich in diesem Falle nicht ohne weiteres von anderen Effekten trennen. Bei Vergleich von Reaktion 5 mit 6 und von 7 mit 8 überlagert sich dem Lösungsmitteleffekt nämlich noch der Unterschied in der katalystichen Wirksamkeit der Akzeptormoleküle H_2O und D_2O. Man darf wohl annehmen, daß der Lösungsmitteleffekt auch in diesem Falle nur etwa 20% ausmacht; die Vergrößerung des Quotienten $k_{\text{in } H_2O}/k_{\text{in } D_2O}$ gegenüber

[1]) Vgl. die ähnlichen Beobachtungen über die Änderung des sterischen Faktors bei Änderung des Katalysators: HINSHELWOOD, C. N., LEGARD, A. R., J. chem. Soc. London **1935**, 587. Veresterung von Essigsäure bzw. Benzoesäure mit Methylalkohol. Katalysatoren undissoziierte Essigsäuremoleküle und $H^{\cdot}$-Ionen. — SMITH, G. F., J. chem. Soc. London **1934**, 1744. Enolisierung von Aceton. Katalysatoren $H^{\cdot}$-Ionen, Acetat- und Propionationen, undissoziierte Dichloressigsäure, Monochloressigsäure, Essigsäure, Propionsäure.

den Reaktionen 1 bis 4 läßt dann darauf schließen, daß das D_2O-Molekül als Protonen- oder Deuteronenakzeptor eine geringere katalytische Wirksamkeit besitzt als ein H_2O-Molekül, oder im Sinne der Theorie der allgemeinen Säuren- und Basenkatalyse, daß D_2O eine schwächere Base ist als H_2O, und zwar etwa im Verhältnis 1:1·6.

Es ist beabsichtigt, die Bromierung von leichtem und schwerem Aceton zum Vergleich mit den am Nitromethan gewonnenen Ergebnissen heranzuziehen.

Die Anregung der vorliegenden Arbeit sowie ihre Förderung durch häufige Diskussion der Versuche verdanke ich Herrn Prof. K. F. Bonhoeffer. An dieser Stelle sei ferner auch der „Justus-Liebig-Gesellschaft zur Förderung des chemischen Unterrichtes“ gedankt, welche die Durchführung der Arbeit durch Gewährung eines Stipendiums unterstützte.

Leipzig, Physikalisch-chemisches Institut der Universität.

Atomgewichte 1936.

Die Tabelle ist dem 6. Bericht der Atomgewichtskommission der Internationalen Union für Chemie entnommen. Der Bericht umfaßt die zwölf Monate vom 30. September 1934 bis 30. September 1935.

Es wurden drei Änderungen in der Tabelle der Atomgewichte vorgenommen. Die Werte für Tantal und Radium wurden geändert von 181·4 und 225·97 in 180·88 bzw. 226·05. Protactinium mit dem Atomgewicht 231 wurde in die Tabelle neu aufgenommen.

	Symbol	Ordnungszahl	Atomgewicht		Symbol	Ordnungszahl	Atomgewicht
Aluminium	*Al*	13	26·97	Neon	*Ne*	10	20·183
Antimon	*Sb*	51	121·76	Nickel	*Ni*	28	58·69
Argon	*Ar*	18	39·944	Niob	*Nb*	41	92·91
Arsen	*As*	33	74·91	Osmium	*Os*	76	191·5
Barium	*Ba*	56	137·36	Palladium	*Pd*	46	106·7
Beryllium	*Be*	4	9·02	Phosphor	*P*	15	31·02
Blei	*Pb*	82	207·22	Platin	*Pt*	78	195·23
Bor	*B*	5	10·82	Praseodym	*Pr*	59	140·92
Brom	*Br*	35	79·916	Protactinium	*Pa*	91	231
Cadmium	*Cd*	48	112·41	Quecksilber	*Hg*	80	200·61
Caesium	*Cs*	55	132·91	Radium	*Ra*	88	226·05
Calcium	*Ca*	20	40·08	Radon	*Rn*	86	222
Cassiopeium	*Cp*	71	175·0	Rhenium	*Re*	75	186·31
Cer	*Ce*	58	140·13	Rhodium	*Rh*	45	102·91
Chlor	*Cl*	17	35·457	Rubidium	*Rb*	37	85·44
Chrom	*Cr*	24	52·01	Ruthenium	*Ru*	44	101·7
Dysprosium	*Dy*	66	162·46	Samarium	*Sm*	62	150·43
Eisen	*Fe*	26	55·84	Sauerstoff	*O*	8	16·0000
Erbium	*Er*	68	167·64	Scandium	*Sc*	21	45·10
Europium	*Eu*	63	152·0	Schwefel	*S*	16	32·06
Fluor	*F*	9	19·000	Selen	*Se*	34	78·96
Gadolinium	*Gd*	64	157·3	Silber	*Ag*	47	107·880
Gallium	*Ga*	31	69·72	Silicium	*Si*	14	28·06
Germanium	*Ge*	32	72·60	Stickstoff	*N*	7	14·008
Gold	*Au*	79	197·2	Strontium	*Sr*	38	87·63
Hafnium	*Hf*	72	178·6	Tantal	*Ta*	73	180·88
Helium	*He*	2	4·002	Tellur	*Te*	52	127·61
Holmium	*Ho*	67	163·5	Terbium	*Tb*	65	159·2
Indium	*In*	49	114·76	Thallium	*Tl*	81	204·39
Iridium	*Ir*	77	193·1	Thorium	*Th*	90	232·12
Jod	*J*	53	126·92	Thulium	*Tm*	69	169·4
Kalium	*K*	19	39·096	Titan	*Ti*	22	47·90
Kobalt	*Co*	27	58·94	Uran	*U*	92	238·14
Kohlenstoff	*C*	6	12·00	Vanadium	*V*	23	50·95
Krypton	*Kr*	36	83·7	Wasserstoff	*H*	1	1·0078
Kupfer	*Cu*	29	63·57	Wismut	*Bi*	83	209·00
Lanthan	*La*	57	138·92	Wolfram	*W*	74	184·0
Lithium	*Li*	3	6.940	Xenon	*X*	54	131·3
Magnesium	*Mg*	12	24·32	Ytterbium	*Yb*	70	173·04
Mangan	*Mn*	25	54·93	Yttrium	*Y*	39	88·92
Molybdän	*Mo*	42	96·0	Zink	*Zn*	30	65·38
Natrium	*Na*	11	22·997	Zinn	*Sn*	50	118·70
Neodym	*Nd*	60	144·27	Zirkonium	*Zr*	40	91·22

Bücherschau.

Heise, K., „Titanweiss“. Dresden und Leipzig: Theodor Steinkopff 1936. VIII + 96 S. 13 Abb. im Text und 27 Tabellen. (Techn. Fortschrittsberichte, herausgegeben von Prof. Dr. B. Rassow, Leipzig, Bd. XXXVII.) Geh. 6.— RM., geb. 7.— RM.

Die ausserordentliche Bedeutung, welche die Industrie der Titanweissprodukte seit etwa einem Jahrzehnt gewonnen hat, hat den lebhaften Wunsch nach einer guten kritischen Zusammenstellung der Fabrikations- und Prüfverfahren wachgerufen. Die vorliegende Schrift gibt eine vorzügliche Zusammenstellung der Methoden der Herstellung von Titanweiss, sowie der Verwendung und Eigenschaften dieser Produkte nebst den Untersuchungsmethoden und Lieferbedingungen. Die Patentliteratur ist nach dem Stand bis zum Anfang des Jahres 1935 erschöpfend berücksichtigt.

Die physikalisch-chemischen Prozesse bei der Aufschliessung der Titanerze und der Verarbeitung zum reinen Titandioxyd, sowie die Grundlagen der Prüfmethoden werden eingehend erörtert. Die praktische Verwertung der Titanweissprodukte, besonders für Anstrichzwecke, wird in erster Linie behandelt. Sehr begrüssenswert ist auch der im Anhang gegebene Überblick der chemischen Eigenschaften der Titanverbindungen. So ist die kleine Schrift sowohl für den Chemiker wie für den Praktiker von grösstem Wert. *W. Eitel.*

Heisenberg, W., Wandlungen in den Grundlagen der Naturwissenschaft. (Drei Vorträge.) 2. erweiterte Aufl. Leipzig: S. Hirzel 1936. 63 S. Kart. 2.50 RM.

Von den drei Vorträgen sind zwei schon älter; über sie hat P. Jordan in dieser Zeitschrift Abt. A, Bd. 174, Heft 3/4 berichtet. Hinzugekommen ist ein in Wien im November 1935 gehaltener Vortrag: „Prinzipielle Fragen der modernen Physik“. Auch er bringt die Bohr-Heisenbergsche Auffassung der Quantentheorie. Zwar ist der Unterzeichnete als Ketzer von Beruf nicht ganz überzeugt, dass sie die allein-seligmachende ist, und verweist den Leser, der auch einmal die gegenteilige Ansicht erfahren möchte, auf die Aufsätze seines Mitketzers E. Schrödinger in den „Naturwissenschaften“ Bd. 23, S. 807, 823, 844 (1935). Aber das soll niemand vom Studium dieser Vorträge abhalten; es handelt sich doch um Ansichten eines der führenden Männer der heutigen Physik, und diese enthalten wahrscheinlich, auch wo sie sich in Zukunft vielleicht nicht bewähren, wesentliche Keime der Fortentwicklung. *M. v. Laue.*

Madelung, E., Die mathematischen Hilfsmittel des Physikers. Unter Bearbeitung von Karl Boehle und Siegfried Flügge. 3. Aufl. Berlin: Julius Springer 1936. 381 S. Geh. 27.— RM., geb. 28.80 RM.

Das Buch ist seinem Wesen nach Formelsammlung. Mancher fühlt vor dieser Gattung einen Schrecken, den horror vacui. Oft genug steht es doch so: Die Blätter sind nicht leer von Druckerschwärze, aber leer von Geist; und selbst, wenn solche Sammlung anfangs etwas getaugt hat, so ist sie in den Jahren ihres Bestehens veraltet (oder moderner ausgedrückt: verkalkt), und somit nur noch selten und der Druckfehler wegen mit Vorsicht zu benutzen.

Ich rate dir, lieber Leser, mit solchen Empfindungen an MADELUNGS Buch heranzugehen. Dann widerfährt dir etwas, was im Menschenleben leider so selten eintritt, eine grosse Enttäuschung in Richtung aufs Erfreuliche. Dieses Buch ist von einem Physiker, der Mathematik zu gebrauchen versteht, mit feinem Gefühl für das Wesentliche und für Übersichtlichkeit, sowie mit aufopfernder Hingebung zusammengestellt und bringt, angefangen von den Hilfsmitteln, die sich jeder Physiker in seiner Studienzeit zu eigen gemacht hat (oder zu eigen gemacht haben sollte), so ziemlich alles bis zu dem Rüstzeug für modernste Forschung, wie Gruppentheorie, Matrizen, RIEMANNsche Geometrie. Es ist auch keineswegs auf dem Standpunkt der früheren Auflage stehen geblieben, sondern hat sich mit jugendlicher Frische der unerhört raschen Entwicklung der letzten Jahre angepasst. Es bringt nicht nur rein Mathematisches, sondern auch die physikalischen Grundlagen, soweit sie sich mit wenig verbindendem Text in Gleichungsform hineinkristallisieren lassen. Kurz, es ist ein Nachschlagebuch, das wir dem theoretischen Physiker jeden Grades und Alters auf das Wärmste empfehlen können. Ja, es kann meines Erachtens noch eine andere nicht unwesentliche Funktion ausüben: Wenn der Student einige Jahre auf der Hochschule zugebracht hat, so hat er wohl das Bedürfnis, sich selbst Rechenschaft abzulegen, mit welchem Nutzen er die Zeit angebracht hat. Nun, dann greife er, sofern er theoretischer Physiker ist, zu MADELUNGS Buch. Besteht er mit ihm vor sich selbst, so darf er zufrieden sein, und der äusserliche Abschluss seines Studiums, gemeinhin Examen genannt, ergibt sich dann für ihn ganz von selbst. *M. v. Laue.*

Bockemüller, W., Organische Fluorverbindungen. (Sammlung chemischer und chemisch-technischer Vorträge AHRENS. Neue Folge 28.) Stuttgart: Enke 1936. 100 S. 8.20 RM.

Die ungemeine Beständigkeit organischer Fluorverbindungen hat neuerdings die Aufmerksamkeit der Technik erregt (Kältemaschinen, Hochspannungsschalter usw.). Es ist aber bekanntlich schwierig, Fluor in organische Verbindungen einzuführen, hilft man sich doch noch vielfach mit brutalen Reaktionen mit elementarem Fluor, wobei das gewünschte Reaktionsprodukt nur mit geringer Ausbeute entsteht. Eine Zusammenfassung der bisher bekannten Verfahren wie die vorliegende ist daher sehr dankenswert und wird bei ihrer sorgfältigen und kritischen Darstellung der präparativen Methoden einem wirklichen Bedürfnis entgegenkommen.

H. v. Wartenberg.

Kausch, O., Flussäure, Kieselflussäure und deren Metallsalze. Eigenschaften, Herstellung und Verwendung. Enkes Bibliothek für Chemie und Technik. 24. Bd. Stuttgart: Enke 1936. 438 S. 6 Abb. und 18 Tabellen im Text. 30.— RM.

Es werden notizenartig aneinandergereiht die im Schrifttum erwähnten Darstellungsmethoden der Flussäure, Kieselflussäure, deren Metallsalze und ihre Verwendung, anscheinend sehr vollständig aufgeführt, ohne den Versuch einer kritischen Bearbeitung zu machen, technisch Brauchbares und Unbrauchbares durcheinander. Dieses Werk kann für Firmen nützlich sein, die sich über Patentfragen unterrichten wollen, für den physikalischen Chemiker vermag ich keinen Nutzen zu erkennen.

H. v. Wartenberg.

Fischer, E. I., Abfallstoffe der anorganisch-chemischen Industrie und ihre Verwertung. Technische Fortschrittsberichte. Fortschritte der chemischen Technologie in Einzeldarstellungen. Herausgegeben von Prof. Dr. B. Rassow, Leipzig. Bd. 36. Dresden und Leipzig: Theodor Steinkopff 1936. XII, 156 S. 40 Abb. im Text. Geh. 9.— RM., geb. 10.— RM

Die bewährte Reihe der von Prof. Dr. B. Rassow, Leipzig, herausgegebenen Technischen Fortschrittsberichte ist durch diese Neuerscheinung um einen weiteren wertvollen Band erweitert worden. E. I. Fischer gibt in diesem Band 36 der „Fortschritte der chemischen Technologie in Einzeldarstellungen" eine gedrängte Übersicht über die rationelle Verwertung der in den Betrieben der anorganisch-chemischen Industrie auftretenden Abfallstoffe und zeigt Wege, auf denen aus diesen unerwünschten Nebenprodukten noch gut verwertbare Stoffe zu gewinnen sind. Eine derart planmässig durchgeführte Abfallwirtschaft ist zur Zeit für Deutschland eine volkswirtschaftliche Notwendigkeit. Daher ist eine zusammenfassende Darstellung dieses höchst wichtigen Gebietes zur Zeit ganz besonders willkommen. Weite Kreise der in der anorganisch-chemischen Industrie tätigen Fachgenossen werden zweifellos in der vorliegenden schönen Abhandlung wertvolle Anregungen finden. Die Ausstattung entspricht dem Ansehen des Verlages. Zahlreiche mustergültige Abbildungen und Zeichnungen bilden eine vortreffliche Ergänzung des Textes. Literatur-, Patent-, Namens- und Sachregister erleichtern die Benutzung des lehrreichen und nützlichen Buches. *W. K. Schwarze.*

Collected Scientific Papers of Sir William Bate Hardy. Cambridge. At the University Press 1936. 922 S. 14 zum Teil farbige Tafeln. Sh. 63.—.

W. B. Hardy gehört zu den Klassikern nicht nur der Kolloidforschung sondern auch der Film- und Grenzschichtforschung. Wir verdanken ihm den Begriff des „isoelektrischen Punktes", den Begriff der „Kolloidelektrolyte", eine meisterhafte experimentelle kolloidchemische Monographie der Globuline, die grundlegenden Messungen über den Zusammenhang zwischen Schmierfilmreibung und chemischer Konstitution und vieles andere. W. B. Hardy war es auch, der mehrere Jahre vor Langmuir und Harkins das Prinzip der molekularen Orientierung in Grenzschichten klar erkannte und unmissverständlich formulierte. Aber über diese Einzelleistungen hinaus ist W. B. Hardy allgemein als wissenschaftliche Persönlichkeit eine seltene Erscheinung. Er begann als Zoologe mit einer Arbeit über eine besondere Polypenart, und vorliegende Sammlung seiner Arbeiten enthält im ersten Viertel Abhandlungen rein zoologischen, histologischen und physiologischen Charakters mit sorgfältig gezeichneten Tafeln. Aus der Biologie heraus kam er in die Kolloidforschung, in der er seine bekanntesten Erfolge erzielte. Aber er ging noch weiter, er ging aus der Kolloidforschung hinein in die physikalische Chemie der makroskopischen Grenzflächen, er studierte Grenzflächen und Filme verschiedenster Art. Der ehemalige Zoologe erhielt einen Physikpreis für seine Arbeiten über die Physik der Filme und der Schmierung. Ja wir finden schliesslich unter seinen späteren Arbeiten eine fast rein mathematische Abhandlung über „Eine Anwendung des Prinzips der dynamischen Ähnlichkeit auf die Molekularphysik". Welch seltene Kurve und welch ungeheure Weite der wissenschaftlichen Betätigung eines einzelnen Forschers!

Nicht nur der Kolloidforscher und Physikochemiker sondern jeder, der sich für die Biologie grosser Naturforscher interessiert, wird den Band mit Staunen und Bewunderung in die Hand nehmen. Es gibt nicht viele Beispiele für die Erscheinung, dass die persönliche Entwicklung eines einzelnen Forschers gleichbedeutend ist mit einem Querschnitt durch eine so grosse Anzahl verschiedener Forschungsgebiete. Und noch seltener ist die Tatsache, dass ein einzelner Forscher auf allen diesen Gebieten originale, zum Teil aber grundlegende Arbeiten veröffentlicht hat.

Wo. Ostwald.

Sidgwick, N. V., The Covalent Link in Chemistry. New York: Cornell University Press, Ithaca 1933. 250 S. 7 Abb. und 44 Tabellen im Text. Geb. 2.— $.

In dieser Niederschrift und Bearbeitung seiner Vorlesungen an Cornell University sucht der Verfasser eine umfassende Übersicht über Wesen und Eigenschaften der homöopolaren oder Atombindung zu geben.

Zuerst werden ganz allgemein die verschiedenen Arten von Anziehungskräften zwischen Atomen und Molekülen beschrieben. Dann kommt ein ausführliches Kapitel über die Beziehungen und die gegenseitige Abgrenzung der Ionenbindung und Atombindung; wohl nirgends ist die Frage der Kennzeichnung, der Unterscheidungsmöglichkeit und der Bildungsbedingungen dieser beiden Bindungsarten mit solch gewissenhafter Gründlichkeit behandelt worden, wie hier.

Die nächsten drei Kapitel sind den Haupteigenschaften der Atombindung, nämlich ihrer Länge, ihrer Stärke und der Ladungsverteilung gewidmet. Man findet die Beschreibung der Messmethoden und sorgfältig kritisch geordnete Daten über Atomabstände, über Bildungswärmen und über die Dipolmomente von Atombindungen und deren Verwertbarkeit für allgemeine Aussagen über die chemische Bindung.

Das letzte Kapitel beschäftigt sich mit den Winkeln, die zwei oder mehrere Atombindungen miteinander bilden, und bringt die hauptsächlichsten Aussagen, die Chemie und Physik zu stereochemischen Problemen der verschiedenen Elemente machen können; insbesondere werden die Befunde bei Tellur, Palladium, Platin und Nickel einer kritischen Prüfung unterzogen. Zum Schluss wird noch das Benzolproblem behandelt.

Was die Vorstellungen von dem Wesen der chemischen Bindung anbelangt, so ist die Behandlung dieses Themas uneinheitlich und vom heutigen Standpunkt aus nicht mehr befriedigend; die wichtigsten Errungenschaften der Quantenmechanik sind zwar berücksichtigt, aber nicht eigentlich harmonisch eingefügt und verständlich gemacht. Die heutigen Vorstellungen von den VAN DER WAALSschen Kräften, von der Kohlenstoffdoppelbindung und von der Benzolbindung sind teils gar nicht, teils nur in Anmerkungen erwähnt; allerdings ist zu berücksichtigen, dass die entscheidenden Arbeiten nicht allzu lange vor der Niederschrift des Buches erschienen sind.

Was dagegen die Kennzeichnung und Beschreibung der Eigenschaften der chemischen Bindung betrifft, so kann man sich kein anderes Buch denken, das in einem anregenden und flüssigen Stil eine so leichte fassbare und gründliche Übersicht über das Gebiet der chemischen Bindung besser vermittelt, wie das vorliegende Werk. *Hans Fromherz.*

Eingegangene Bücher.

Bauer, Oswald, Kröhnke, Otto und Masing, Georg: Die Korrosion metallischer Werkstoffe. Band I: Die Korrosion des Eisens und seiner Legierungen. XXIII und 560 Seiten mit 219 Abbildungen. (Leipzig: S. Hirzel 1936.) Geh. 37.50 RM, geb. 39.— RM.

Bockemüller, Wilhelm: Organische Fluorverbindungen. (Sammlung chemischer und chemisch-technischer Vorträge. Herausgegeben von R. Pummerer. Neue Folge. Heft 28.) 100 Seiten. (Stuttgart: Ferdinand Enke 1936.) Geh. 8.20 RM.

Carrié, Curt: Die Porphyrine, ihr Nachweis, ihre Physiologie und Klinik. VII und 103 Seiten mit 34 Abbildungen. (Leipzig: Georg Thieme 1936.) Kart. 9.— RM.

Comptes Rendus de L'Academie des Sciences de L'URSS. Nouvelle Série 1935. Nr. 1—2. $ 0.80. Nr. 3. $ 0.80.

Comptes Rendus (Doklady) de L'Académie des Sciences de L'URSS. Nouvelle Série 1935. Vol. IV, Nr. 4/5 und 6/7. Nouvelle Série 1936. Vol. I, Nr. 1 und 2. Moskau.

De L'Institut Technique du Batiment et des Travaux publics. I. Jahrg. Nr. 1. Januar-Februar 1936. 119 Seiten. (Paris: Imprimerie A. Desvignes, 39, Boulevard de Temple.)

Ergebnisse der Enzymforschung. Herausgegeben von F. F. Nord und R. Weidenhagen. 5. Band. XI und 378 Seiten mit 16 Figuren. (Leipzig: Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H. 1936.) Geh. 28.50 RM, geb. 30.— RM.

Fortschritte des chemischen Apparatewesens. Dargestellt an Hand von Patentschriften des Deutschen Reiches unter Mitwirkung zahlreicher Fachgenossen mit Unterstützung der Dechema. Herausgegeben von A. Bräuer und J. Reitstötter. Gemeinsam mit den Herausgebern bearbeitet durch H. Alterthum. Elektrische Öfen: 5. und 6. (Schluss-) Lieferung. (Leipzig: Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H. 1936.) Preis je Lfg. 28.— RM, für Bezieher des kompletten Bandes 22.— RM. Preis des kompletten Bandes: Brosch. 168.— RM, geb. 172.— RM.

Hume-Rothery, William: The Structure of Metals and Alloys. (Institute of Metals. Monograph and Report Series Nr. 1.) (London: The Institute of Metals 1936.) 3 s. 6 d. net.

Jellinek, Karl: Lehrbuch der physikalischen Chemie. 5. Band. 1. und 2. Auflage. Seite 289 bis 576. (Stuttgart: Ferdinand Enke 1935.) Geh. 27.— RM.

van Laar, J. J.: Die Thermodynamik einheitlicher Stoffe und binärer Gemische, mit Anwendungen auf verschiedene physikalisch-chemische Probleme. 379 Seiten. (Groningen und Batavia: P. Noordhoff N. V. 1936.) Geh. 12.— fl., geb. 13.50 fl. Geh. 20.— RM, geb. 22.50 RM.

La Médecine expérimentale. Periodique mensuel. Nr. 4. (April 1935.) (Edition Médicale d'Etat de l'Ukraine.)

L'Indagine Filatelica e Grafica. Herausgegeben von Mario Turi. Anno 1, Nr. 2. (November/Dezember 1935.) Anno 2, Nr. 1. (Januar/Februar 1936.) Jedes Heft 16 Seiten. (Rom: Via Giuseppe Melchiorri, 6.) Jahrespreis 18.— L., im Abonnement 15.— L., pro Heft 3.— L.

Oppenheimer, Carl: Die Fermente und ihre Wirkungen. Supplement. Lieferung 3. S. 321 bis 480. Mit 25 Abbildungen. (Den Haag: Dr. W. Junk Verlag 1936.) Geh. 17.— RM.

Paarmann, S.: Chemie des Waffen- und Maschinenwesens. Leitfaden der Stoffkunde für den Offiziernachwuchs der Kriegsmarine. VIII und 178 Seiten mit 49 Textabbildungen. (Berlin: Julius Springer 1936.) Lw. 7.50 RM.

Petersen, W.: Schwimmaufbereitung. (Wissenschaftliche Forschungsberichte. Naturwissenschaftliche Reihe. Herausgegeben von R. E. Liesegang.) XII und 337 Seiten mit 93 Abbildungen und 36 Zahlentafeln. (Dresden und Leipzig: Theodor Steinkopff 1936.) Geh. 18.— RM, geb. 19.50 RM.

Planck, Max: 25 Jahre Kaiser Wilhelm-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften. Zweiter Band: Die Naturwissenschaften. Redigiert von Max Hartmann. X und 433 Seiten. (Berlin: Julius Springer 1936.) Geb. 28.50 RM.

Rosendahl, F.: Motoren-Benzol. Gewinn — Reinigung — Verwendung. (Sammlung chemischer und chemisch-technischer Vorträge. Herausgegeben von R. Pummerer. Neue Folge. Heft 27.) 144 Seiten mit 27 Abbildungen. (Stuttgart: Ferdinand Enke 1936.) Geh. 10.30 RM.

Safety in Mines Research Board. Paper No. 94. Dixon, S. M., Hogan, M. A. und Roberton, S. L.: The Deterioration of Colliery Winding Ropes in Service. IV und 108 Seiten. (London: Majesty's Stationery Office.) 2 s. od. net.

Sponer, H.: Molekülspektren und ihre Anwendung auf chemische Probleme. II. Text. XII und 506 Seiten mit 87 Abbildungen. (Berlin: Julius Springer 1936.) Geh. 36.— RM, geb. 37.80 RM.

Stereoskopbilder von Kristallgittern. Herausgegeben von M. v. Laue und R. v. Mises. Teil II. 24 Tafeln in Mappe 18.— RM. (Berlin: Julius Springer 1936.)

Timmermans, Jean: Les Solutions concentrées. Théorie et Applications aux Mélanges binaires de Composés organiques. VI und 646 Seiten. (Paris: Masson & Cie. 1936.)

Vieweg & Sohn, Friedrich, in 150 Jahren deutscher Geistesgeschichte. 1786 bis 1936. Herausgegeben von Ernst Adolf Dreyer. XII und 260 Seiten. (Braunschweig: Friedrich Vieweg & Sohn 1936.)

Weissberger, Arnold und Proskauer, Erich: Organic Solvents. Physical Constants and Methods of Purification. Englische Übersetzung von Randal G. A. New. VI und 212 Seiten. (Oxford: Clarendon Press 1935.) 15 s. net.

Zeiss-Nachrichten. Heft 10. 1936. (Jena: Carl Zeiss 1936.) Pro Heft 0.75 RM.

Aufruf für Bewerber um ein Stipendium aus der „van 't Hoff-Stiftung" zur Unterstützung von Forschern auf dem Gebiete der reinen oder angewandten Chemie.

In Zusammenhang mit den Vorschriften der „van 't Hoff-Stiftung", gegründet am 28. Juni 1913, wird folgendes zur Kenntnis der Interessenten gebracht:

Die Stiftung, welche in Amsterdam ihren Sitz hat und deren Verwaltung bei der Königlichen Akademie der Wissenschaften liegt, hat den Zweck, jedes Jahr vor dem 1. März aus den Zinsen des Kapitals an Forscher auf dem Gebiete der reinen oder angewandten Chemie Unterstützung zu gewähren. Reflektanten haben sich vor dem oben erwähnten Datum vorangehenden 1. November anzumelden bei der Kommission, welche mit der Festsetzung der Beträge beauftragt ist.

Diese Kommission ist zur Zeit folgendermaßen zusammengesetzt: A. F. Holleman, Vorsitzender; F. M. Jaeger; A. Smits; J. P. Wibaut, Schriftführer. Die Kommission hat die Befugnis, noch andere Mitglieder zur Mitbeurteilung der Anfragen zu ernennen, jedesmal für höchstens ein Jahr.

Die Namen derjenigen, welchen eine Unterstützung gewährt worden ist, werden öffentlich bekanntgemacht. Die Betreffenden werden gebeten, einige Exemplare ihrer diesbezüglichen Arbeiten der Kommission zuzustellen. Sie sind übrigens völlig frei in der Wahl der Form oder des Organs, worin sie die Resultate ihrer Forschungen zu veröffentlichen wünschen, wenn nur dabei mitgeteilt wird, daß diese Untersuchungen mit Unterstützung der „van 't Hoff-Stiftung" ausgeführt worden sind.

Die für das Jahr 1937 verfügbaren Gelder belaufen sich auf ungefähr 1200 holländische Gulden. Bewerbungen sind eingeschrieben per Post, mit detaillierter Angabe des Zwecks, zu welchem die Gelder (deren Betrag ausdrücklich anzugeben ist) benutzt werden sollen und der Gründe, weshalb die Betreffenden eine Unterstützung beantragen, zu richten an: „Het Bestuur der Koninklijke Akademie van Wetenschappen, bestemd voor de Commissie van het van 't Hoff-Fonds", Trippenhuis, Kloveniersburgwal, te Amsterdam. Die Bewerbungen müssen vor dem 1. November 1936 eingelaufen und in lateinischen Buchstaben geschrieben sein.

Die Kommission der „van 't Hoff-Stiftung"
A. F. Holleman, Vorsitzender.
J. P. Wibaut, Schriftführer.

An die Herren Mitarbeiter!

Die Herren Verfasser werden im Interesse der von ihnen selbst gewünschten raschen Veröffentlichung ihrer Aufsätze gebeten, die ***Korrekturen so bald als irgend möglich zu erledigen*** und an den Verlag zurückzuschicken sowie von der Zusendung eines Revisionsabzugs der Korrektur nach Möglichkeit abzusehen.

Die Herausgeber und der Verlag
der Zeitschrift für physikalische Chemie.

Für die Schriftleitung verantwortlich: Professor Dr. Max Bodenstein, Berlin NW 7, Bunsenstrasse 1.
Für die Anzeigen verantwortlich: Willi Knof, Mühlhausen i. Th. — Anzeigenpreis laut Preisliste Nr. 2.
Verlag: Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H., Leipzig C 1, Sternwartenstrasse 8.
Druck von Breitkopf & Härtel in Leipzig. D.-A. I. Vj. 36. 1200.